

N° D'ORDRE
7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Fred LIVET

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÔLE DES ÉLECTROLYTES DANS LA TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS SUBSTANTIFS.

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juillet 1929, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER...	Président.
COUTURIER	} Examineurs.
LEMARCHANDS.	



LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

33-35, RUE RACHAIS, 33-35

—
1929

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

Rôle des Electrolytes dans la Teinture du Coton

PAR LES

COLORANTS SUBSTANTIFS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545316_0011

N° D'ORDRE

7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Fred LIVET

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^e Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÔLE DES ÉLECTROLYTES DANS LA TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS SUBSTANTIFS.

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juillet 1929, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER...	<i>Président.</i>
COUTURIER	} <i>Examineurs.</i>
LEMARCHANDS.	



LYON

IMPRIMERIES RÉUNIES

33-35, RUE RACHAIS, 33-35

—
1929

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. † DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÉHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. — GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C. — RIGOLLOT, ✱,  I. —
VAUTIER,  I. — LE VASSEUR, ✱,  I. — OFFRET, ✱,  I., ✱.

Professeurs titulaires

MM. † DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÉHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., ✱, *Chimie agricole*.
BEAUVIERE, ✱,  I., ✱, *Botanique*.
THOVERT, ✱,  I., ✱, *Physique*.
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée*.
VANEY, ✱,  I., *Zoologie*.
LONGCHAMON, ✱,  I., *Minéralogie théorique et appliquée*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale*.
JOB,  I., *Chimie physique*.
H. DOUIN,  I., *Botanique*.
DÉJARDIN,  I., *Physique*.
ROMAN, (F.),  I., *Géologie*.
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle*.

Maitres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. EYRAUD,  I., *Mathématiques*.
RICHE,  I., *Géologie*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  I., *Sériciculture*.
M^{me} BACHRACH,  I., *Physiologie*.
MM. DONCIEUX,  I., P. C. N. Supérieur.
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles*.



Secrétaire

M^{me} NÉTIEN,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences
de Lyon*

Directeur adjoint de l'Ecole de chimie industrielle

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie

Chevalier de la Légion d'honneur

Hommage de vive reconnaissance.
et de profond respect:

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de gratitude.

A MES FRÈRES ET SŒUR

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
Rôle des Electrolytes dans la Teinture du Coton
PAR LES
COLORANTS SUBSTANTIFS

INTRODUCTION

On sait que les méthodes de teinture du coton par les matières colorantes substantives se pratiquent à une température de 80° environ, en bains relativement courts et en présence d'électrolytes tels que le sel marin, le sulfate de soude, le carbonate de soude. La température joue un rôle important ; si l'on teint au bouillon, on facilite l'unisson, mais il est nécessaire de terminer la teinture à température plus basse afin d'avoir une plus forte proportion de colorant fixé.

On sait, d'autre part, et nous le rappellerons plus loin, que les colorants substantifs en solution dans l'eau constituent des *électrolytes colloïdaux*. Ces solutions renferment le colorant, en partie sous forme de dispersion moléculaire vraie, en partie sous forme de dispersions colloïdales dont les micelles proviennent de la polymérisation des molécules simples.

L'association des molécules simples est d'autant plus facile qu'elles sont moins dissociées électrolytiquement ; dès lors, si l'on ajoute des électrolytes comme le chlorure de sodium et le sulfate de sodium à des solutions de colo-

rants substantifs, ces électrolytes étant fortement dissociés, ils introduisent, dans la solution, des ions Na et diminuent de ce fait la dissociation électrolytique du colorant qui est lui-même un sel de sodium (BILTZ).

Il convient également de remarquer avec DUCLAUX que la présence de ces électrolytes augmente la pression osmotique de la solution externe, phénomène qui favorise également l'agglomération des micelles de colorants.

Les modifications provoquées par les électrolytes dans la nature de la solution de colorant substantif ont évidemment une répercussion accusée sur le phénomène de teinture et c'est dans le but de préciser ces modifications que nous avons entrepris le présent travail.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous avons cru bon de rappeler dans une première partie, d'une part, l'état actuel de nos connaissances sur la constitution de la cellulose du coton et, d'autre part, les différents travaux permettant de se faire une idée sur la nature des solutions de colorants substantifs.

La deuxième partie de notre exposé, qui se rapporte à notre travail expérimental, comprendra les chapitres suivants :

1° Modifications subies par la fibre de coton pendant la teinture.

2° Méthode de dosage des colorants substantifs en solution.

3° Action des électrolytes sur les solutions de matières colorantes substantives à froid et à l'ébullition.

4° Influence de l'addition progressive d'électrolytes au cours de la teinture du coton. Influence de la nature de l'eau de rinçage.

5° Influence des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé.

6° Influence comparative des électrolytes sur la teinture du coton débouilli, du coton immunisé et du coton sthénosé.

7° La teinture à froid par les colorants substantifs.

8° La non réversibilité de la fixation des colorants substantifs par le coton. Théorie de la teinture dans ce cas particulier.

Ce présent travail a été effectué dans les laboratoires de la chaire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de M. le Professeur L. MEUNIER qui a bien voulu m'accorder l'appui constant de sa haute compétence et de son érudition, et faire preuve vis-à-vis de moi d'une sollicitude toute paternelle. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes meilleurs remerciements vont également à la Compagnie française de Produits chimiques et Matières colorantes de Saint-Clair du Rhône et tout spécialement aux directeurs de l'usine de Lyon, MM. LOUP et VIGNON, qui, par l'attribution d'une bourse de Recherches, ont grandement facilité l'accomplissement et la publication de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

La constitution de la cellulose du coton

Nous n'avons nullement l'intention d'exposer les très nombreux et importants travaux qui ont été publiés sur la constitution de la cellulose, nous nous contenterons de rappeler rapidement et très succinctement les idées qui prévalent actuellement et qui ont été fortement influencées à la suite des études spectrographiques de la cellulose au moyen des rayons X.

Etude spectrographique de la cellulose par les rayons X (1). — La méthode DEBYE-SCHERRER (2) de spectrographie par les rayons X a été appliquée depuis quelques années, en Allemagne principalement, à des recherches sur la structure de la cellulose. Les résultats obtenus offrent des renseignements très intéressants au point de vue scientifique et industriel. Ces résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

La cellulose naturelle des fibres de lin, coton, ramie,

(1) *Chimie et Industrie*, mai 1928. — TRILLAT, *Revue générale des Colloïdes*, mars 1928, p. 57. — R.-O. HERZOG, *Naturwissenschaften*, 1921, p. 18.

(2) DEBYE et SCHERRER, *Phys. Zeit.*, XVII, p. 277, 1916 ; XVIII, p. 291, 1917.

etc..., apparaît dans tous les cas comme ayant une structure cristalline.

D'après ces recherches spectrographiques, et en se basant également sur des considérations d'ordre chimique dues à HESS, on peut se faire de la fibre de cellulose l'idée suivante : à l'extérieur, une couche amorphe plus ou moins épaisse, que l'on peut enlever, par exemple, par acétylation légère et, à l'intérieur, des cristallites allongés, orientés plus ou moins régulièrement. Dans le cas de la ramie, les cristallites présentent un très bon alignement suivant l'axe de la fibre ; le coton présente, au contraire, une disposition moins régulière, mais, cependant, avec une orientation préférentielle dans le sens de l'axe de la fibre.

On sait, d'autre part, que dans les cristaux, la matière est disposée en un réseau dont les mailles sont de petits parallépipèdes identiques et semblablement disposés, appelés *particules élémentaires*. Dans chaque particule, les atomes sont disposés d'une manière qui se reproduit invariablement dans toutes les particules voisines. Pour déterminer les dimensions des particules élémentaires, POLANYI a admis, en se basant sur les possibilités de constitution stéréochimique de la cellulose, une symétrie rhomboédrique. Il y a, d'ailleurs, concordance entre les résultats calculés d'après l'équation qui représente cette forme quadratique et ceux trouvés expérimentalement.

Les longueurs a , b , c de 3 arêtes du parallépipède issues d'un même sommet portent le nom de *paramètres*.

Les paramètres des particules élémentaires des cristallites de cellulose sont d'après HERZOG

$$a = 8,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$b = 7,78 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$c = 10,22 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

le volume de chacune d'elles est donc $684 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Comme la densité de la cellulose est 1,6, le poids de la maille élémentaire est $1.094 \times 10^{-24} \text{ gr.}$

Or le poids moléculaire du groupement $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$ est 162, et comme dans une molécule-gramme il y a 61×10^{22} molécules, le poids d'un groupe $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$ est :

$$\frac{162}{61 \times 10^{22}} = 265 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

et le nombre de groupes $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$ contenus dans la particule élémentaire est :

$$n = \frac{1.094 \times 10^{-24}}{265 \times 10^{-24}} = 4,12$$

La particule élémentaire renferme donc probablement 4 groupes $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$.

D'après d'autres auteurs, le nombre de groupements $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$ serait de 2 ou 6. Il ne faut pas apporter trop d'importance à ces divergences, étant donné le nombre d'hypothèses formulées pour établir ces déterminations.

Néanmoins la forme cristalline de la cellulose est déterminée d'une façon approximative grâce aux travaux de POLANYI (3), d'HERZOG (4) et de leurs collaborateurs.

(3) POLANYI, *Zeit. f. Phys.*, VII, p. 149, 1921. — POLANYI et WEISSENBERG, *Zeit. f. Phys.*, IX, p. 123, 1922.

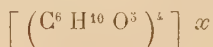
Il est bon de noter que la particule élémentaire ou cellule cristallographique n'est qu'une fiction géométrique et non une réalité physique ; ses dimensions ne correspondent pas à celles de la molécule complète ou de la micelle cellulosique, laquelle est beaucoup plus complexe. Il est donc inexact de dire que la molécule de la cellulose est formée de 4 groupes $C^6 H^{10} O^5$.

Première hypothèse sur la constitution de la molécule.

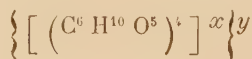
La molécule ne peut pas être constituée par un assemblage de groupements $C^6 H^{10} O^5$ de la forme $(C^6 H^{10} O^5)^n$, car, avec une telle hypothèse, l'on obtiendrait, dans les produits de dégradation, des groupes $C^6 H^{10} O^5$ libres.

Toute constitution envisageant des groupes $(C^6 H^{10} O^5)^4$ reliés par des $C^6 H^{10} O^5$ est à rejeter pour la même raison.

Comme l'on a déterminé que l'élément constitutif ou cristallite peut être représenté par $(C^6 H^{10} O^5)^4$, la molécule doit être un polymère qui répondrait à la formule :



ou même un polymère du 3^e degré, de la forme :



De telle sorte que le gonflement, puis la défloculation de la cellulose sembleraient s'effectuer par stades, corres-

(4) HERZOG et JANCKE, *Zeit. f. Phys.*, III, p. 196, 1920. — HERZOG, JANCKE et POLANYI, *Zeit. f. Phys.*, III, p. 343, 1920. — HERZOG, *Cellulose chem.*, II, p. 101, 1921 ; *Journ. of Phys. Chem.*, XXX, p. 457, 1926. — HERZOG et JANCKE, *Umschau*, XXV, p. 53, 1921 ; *Chem. Zeit.*, XCII, p. 573, 1921. — HERZOG et KOBEL, *Zeit. Physiol. Chem.*, t. 134, p. 296, 1924.

pendant par exemple, d'abord à une diminution de la valeur de y jusqu'à $y = 1$, puis à une diminution de la valeur de x jusqu'à $x = 1$ (5).

Il resterait donc à fixer le mode de liaison

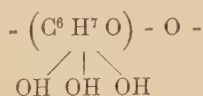
a) des 4 $C^6 H^{10} O^5$ entre eux

b) des $(C^6 H^{10} O^5)^4$ entre eux

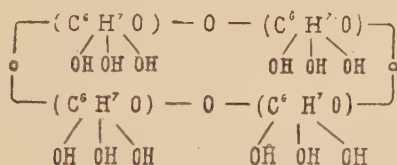
et ainsi de suite.

Actuellement il est admis d'une manière générale que la liaison des 4 $C^6 H^{10} O^5$ entre eux s'effectue par les atomes d'oxygène. Suivant les auteurs, des formules où la liaison se fait par 1 ou 2 atomes d'oxygène ont été proposées.

a) Si l'on met en évidence les 3 (OH) éthérifiables du groupement $C^6 H^{10} O^5$, on peut représenter schématiquement le chaînon fondamental par :

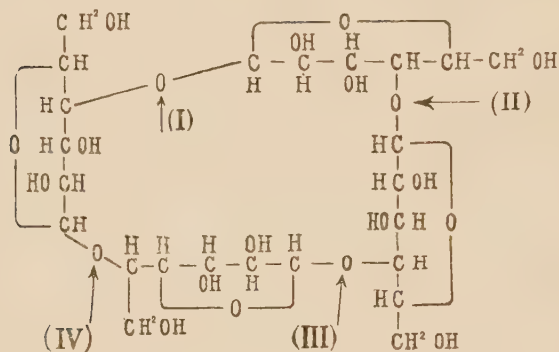


et la liaison par un seul atome d'oxygène donne le schéma suivant :



(5) CATOIRE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1928, p. 714.

Sur ce modèle, GRAY a proposé la formule suivante (6) :



D'après l'auteur, cette formule comprenant 4 résidus de glucose, dont 3 d'entre eux contiennent le noyau oxyde d'amyène, et 1 le noyau oxyde de butylène, met en évidence les propriétés chimiques différentes d'un des groupes alcooliques, comme il est montré par l'examen des propriétés chimiques de la viscose (7) et des xanthogénates de cellulose (8).

En effet, le groupe alcoolique primaire adjacent à l'atome d'oxygène IV occupe une position particulière.

Cette formule est écrite avec 3 noyaux oxyde d'amyène, en tenant compte des données de HAWORTH (9) sur

(6) HARRY LE B. GRAY, *Indust. et Engineering Chemistry*, t. 18, 1926, p. 811.

(7) MITSCHERLING, communication présentée devant la division de la chimie de la cellulose, Madison, Wis., 28 mai 1926 ; HEUSER, *Textbook of Cellulose Chemistry*, 1924, p. 69. (Traduction anglaise par WEST et ESSELEN).

(8) Brevets anglais 231800 à 231811 (1924).

(9) CHARLTON, HAWORTH et PEAT, *J. Chem. Soc. (Londres)*, t. 128, p. 89 (1926). — HIRST, *J. Chem. Soc.*, t. 128, p. 350 (1926).

la présence du groupement oxyde d'amyène dans la glucose ; mais on peut l'écrire avec 3 noyaux oxyde de butylène et 1 oxyde d'amyène si l'on se base sur la formule du glucose d'HUDSON (10) où cet auteur fait entrer le groupement oxyde de butylène.

D'après son auteur, la formule ci-dessus de la cellulose correspond aux propriétés de celle-ci :

Par hydrolyse totale on obtient le glucose.

La structure permet la formation de triméthylglucose 2 - 3 - 6 comme l'ont établi DENHAM et WOODHOUSE (11), HAWORTH et LEITCH (12), IRVINE et HIRST (13).

L'acétolyse et la coupure en II et IV doivent donner un rendement quantitatif de cellobiose octaacétylé, en admettant que le noyau oxyde de butylène se transforme en oxyde d'amyène.

Si la coupure a lieu en I et III, on obtient l'octaacétate de cellobiose et d'isocellobiose.

OST, PROSIEGEL et KNOTH (14) ont trouvé que cet octaacétate d'isocellobiose se transforme rapidement en octaacétate de cellobiose, ce qui les a conduits à admettre que l'isocellobiose est un stéréoisomère du cellobiose.

WELTZIEN et SINGER (15) pensent que l'isocellobiose est le premier produit de l'acétolyse et qu'on n'obtient l'octa-

(10) HUDSON, *Journ. Amé. Chem. Soc.*, t. 48, p. 1434 (1926).

(11) DENHAM et WOODHOUSE, *J. Chem. Soc. London*, t. 105, p. 2357 (1914) ; t. 111, p. 244 (1917).

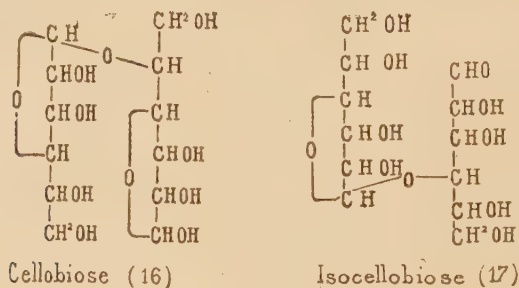
(12) HAWORTH et LEITCH, *J. Chem. Soc. London*, t. 113, p. 188 (1918).

(13) IRVINE et HIRST, *J. Chem. Soc. London*, t. 121, p. 1213 (1922) ; t. 123, p. 521 (1923).

(14) OST, PROSIEGEL et KNOTH, *Zeits. angew. Chemie*, t. 33, p. 100 (1920) ; *Cellulosechemie*, t. 3, p. 25 (1922) ; *C. A.*, t. 16, p. 2485 (1922).

(15) WELTZIEN et SINGER, *Annalen der Chemie*, t. 443, p. 71 (1925).

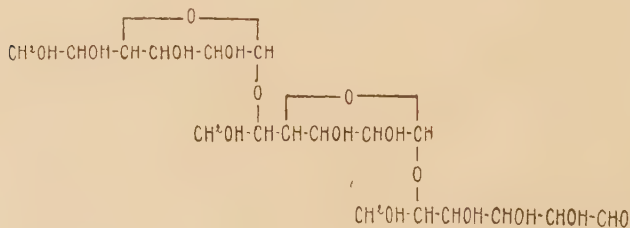
acétate de cellobiose que par la transposition de l'isocellobiose



L'isocellobiose jouit de propriétés réductrices sur la liqueur de Fehling.

D'après BERTRAND (18), ce biose ne serait qu'un mélange de cellobiose et d'un nouveau sucre qu'il appelle le *procellose*.

En se basant sur des mesures cryoscopiques, sur l'action de la phénylhydrazine et l'hydrolyse acide, l'auteur en conclut que le procellose est un triglucoside réducteur, qu'il représente par la formule :



Formule du Procellose

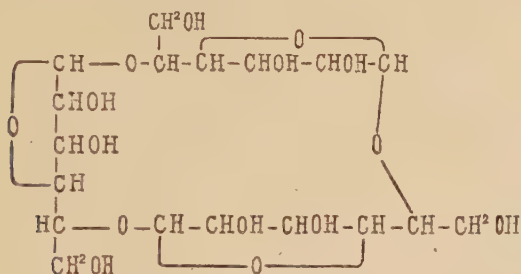
(16) D'après HAWORTH et LEITCH, *J. Chem. Soc. London*, t. 115, p. 813 (1919) ; HAWORTH et HIRST, *J. Chem. Soc. London*, t. 119, p. 193 (1921).

(17) A.-W. SCHORGER, *Indust. et Engineering, Chemistry*, t. 16, p. 1274 (1924).

(18) BERTRAND, *Comptes Rendus*, t. 176, p. 1583 (1923) ; t. 177, p. 85 (1923).

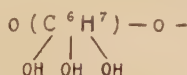
en tenant compte des résultats obtenus par IRVINE et HIRST (19) d'après lesquels les restes de glucose engagés dans la molécule de la cellulose sont liés par les chaînons carbonés 1 et 5. Ce procellose dériverait alors directement de l'unité moléculaire qu'IRVINE et HIRST supposent exister dans la cellulose, par fixation d'une molécule d'eau et ouverture de la chaîne glucosique.

Par hydrolyse, il donnerait une molécule de glucose et une de cellobiose, puis finalement 3 molécules de glucose,

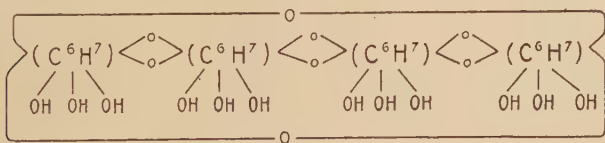


Formule d'Irvine et Hirst

b) Si l'on admet que les liaisons oxygénées sont doubles, on obtient les schémas suivants :

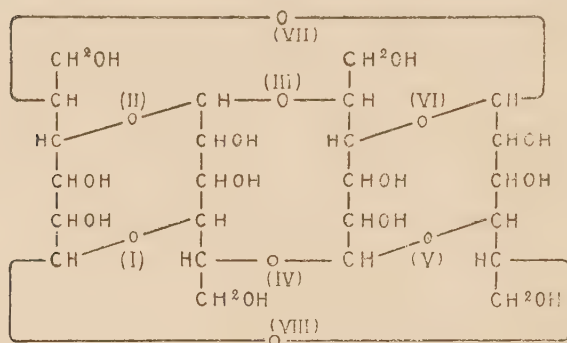


pour le groupement simple, et :



(19) IRVINE et HIRST, *Journ. Chem. Soc. London*, t. 123, p. 521 (1923); *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 41, p. 362 R (1922).

Ce serait alors la formule de SCHORGER (20).



Les groupes glucosiques sont arrangés symétriquement et forment un parallélogramme dont les arêtes sont d'une part les liaisons oxygénées et d'autre part les chaînes glucosiques.

Cette formule, d'après son auteur, est en accord avec les différents faits expérimentaux suivants :

1° L'hydrolyse complète transforme toute la cellulose en glucose ;

2° L'éthérisation par l'acide nitrique ou l'acide acétique ne donne au maximum que des triéthers pour $6^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$;

3° Pas de fonctions aldéhydes libres, et par suite pas de propriétés réductrices sur la liqueur de Fehling ;

4° On peut transformer la cellulose en triméthylglucose-2-3-6, avec un rendement de 89 % (21) par méthylation et hydrolyse ;

(20) A.-W. SCHORGER, *Indust. et Engineering Chemistry*, t. 16, p. 1274 (1924).

(21) IRVINE et HIRST, *Loc. cit.*

5° Par l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique sur la cellulose, on obtient un dérivé octaacétylé d'un biose, le cellobiose (22). Par hydrolyse ce dérivé octaacétylé donne le cellobiose. Mais l'on n'a jamais pu obtenir plus de 60 % de rendement en cellobiose (23). C'est qu'il se forme de l'isocellobiose comme nous l'avons vu précédemment. Il se forme aussi du pentacétylglucose (24).

Dans la formule de SCHORGER, la scission en I, II, IV, V et VI, conduit au cellobiose, et en VII, VIII, I, III et IV à l'isocellobiose ;

6° L'hydrolyse en II et III ou IV et V ou VI et VII ou I et VIII peut amener la formation de groupements aldéhydes et par suite de propriétés réductrices sur la liqueur de Fehling (hydrocelluloses puis dextrines):

Deuxième hypothèse sur la constitution de la molécule.

D'après des considérations géométriques, KURT H. MEYER et H. MARK (25) admettent, pour la cellulose, une structure cristalline monoclinique plutôt que rhombique.

D'après ces auteurs, la micelle de cellulose est formée de chaînes assemblées parallèlement. Les chaînes résultent de la liaison, par des valences β glucosidiques en

(22) FRANCHIMONT, *Berichte*, t. 12, p. 1938 (1879). — SKRAUP et KÖNIG, *Monatshefte für Chemie*, t. 22, p. 1011 (1901).

(23) KARRER et WIDMER, *Helv. Chim. Acta*, t. 4, p. 174 (1921). — FREUNDENBERG, *Berichte*, t. 54, p. 767 (1921).

(24) CRAMER, *Les sucres et leurs dérivés*, p. 303, Doin édit., Paris.

(25) KURT H. MEYER et H. MARK, *Berichte*, t. 61, p. 593 (1928).

1-4, d'un certain nombre de groupes glucosidiques, cette liaison étant effectuée par les valences principales. La fermeture des différentes chaînes formant une micelle se fait par des forces qui ont l'ordre de grandeur de valences secondaires et que ces savants proposent d'appeler « *forces micellaires* ».

En tenant compte des résultats obtenus pour le coefficient de diffusion et pour la largeur d'interférence röntgenographique, ils admettent que 1.500 à 2.000 résidus glucosiques sont réunis pour former une seule particule.

Sur la forme de cette particule, ils n'ont pas de notions précises, mais l'on sait que les particules s'orientent facilement par traction, donc il est probable qu'elles sont placées dans le sens de la longueur ; ceci est confirmé par la largeur des plans de réflexion.

Les auteurs de ce travail, en s'accordant avec les recherches précédentes, admettent que la chaîne renferme 30 à 50 résidus glucosiques et que 40 à 60 chaînes forment une particule.

Ce sont les forces micellaires qui expliquent l'assemblage extrêmement solide de la micelle dans le sens perpendiculaire à l'axe de la fibre, assemblage si fort que la cellulose qui, par suite du nombre de ses oxhydriles, devrait être soluble dans l'eau, a perdu cette propriété. Nous savons que les OH ont une grande force attractive entre eux, qui se montre par la grande chaleur de vaporisation de l'eau et des alcools. D'autre part, dans les composés homologues, les forces d'association s'additionnent ; ainsi, par exemple, dans les carbures la tem-

pérature d'ébullition et la chaleur moléculaire de vaporisation montent uniformément par addition de chaque CH_2 . Si on tient compte que, dans la cellulose, les chaînes sont formées de 20 restes glucosiques, au minimum, il s'ensuit que ces chaînes doivent exercer l'une sur l'autre une grande attraction.

Troisième hypothèse.

Travail de FREUNDENBERG et BRAUN (26).

En se basant sur le fait que l'anhydride de triméthylglucose, qui a été obtenu en petites quantités par MICHEEL et HESS à partir de triméthylglucose (27), a des propriétés différentes de la triméthylcellulose, ces savants concluent que la cellulose ne constitue pas un anhydroglucose monomoléculaire. Cet anhydride de triméthylglucose est un liquide sirupeux, ne contenant pas d'OH, stable vis-à-vis de la liqueur de Fehling, du permanganate de potassium, du brome, et qui peut être complètement hydrolysé en triméthyle-2-3-6 glucose.

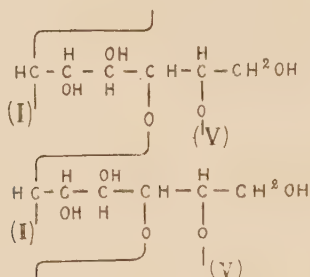
De plus, l'éthérification presque totale de la triméthylcellulose en triméthylméthylglucoside montre que tous les résidus glucose de la cellulose sont de même nature, et reliés entre eux d'une manière stéréochimique analogue.

De ces observations, les auteurs admettent pour la cellulose, une formule structurale rappelant le cellobiose,

(26) FREUNDENBERG et BRAUN, *Ann. der Chemie*, t. 460, p. 288 (1928); *Bull. Soc. Chim.*, juin 1928, p. 847.

(27) FR. MICHEEL et HESS, *Berichte*, t. 60, p. 1898 (1927).

et constituée par l'assemblage de groupements $C^6 H^{10} O^5$ entre eux :



Les valeurs libres en (I) et (V) se saturent, soit dans le même groupe anhydroglucose, soit dans 2 groupes voisins, avec fixation de H ou OH sur les édifices terminaux.

4° Gonflement, peptonisation et hydrolyse de la cellulose.

On dit qu'un corps placé dans un liquide ou une vapeur gonfle, lorsqu'il absorbe des quantités variables de liquide, absorption qui doit être accompagnée d'une augmentation de volume de ce corps.

Les premières observations sur le gonflement sont dues à CHEVREUL (28), PERSOZ (29) et BOLLEY (30).

Les fibres textiles se gonflent dans les liquides aqueux

(28) CHEVREUL, *Cours de chimie appliquée à la teinture*, Paris 1838.

(29) PERSOZ, *Traité de l'impression*, Paris 1846.

(30) BOLLEY, *Färbetheorie*, Zurich 1859 ; *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. 106, p. 235 (1857).

et ce gonflement les a fait considérer par certains chimistes comme des colloïdes lyophiles passant à l'état de gel par absorption d'eau.

Le gonflement est le prélude de la dispersion du colloïde dans le liquide. Mais, pour qu'il y ait dissolution du colloïde, il faut que la quantité de liquide absorbé prenne une valeur considérable qui n'est atteinte que dans des conditions particulières avec des liquides appropriés.

Ce gonflement est une dissolution du liquide dans la fibre, phénomène tout à fait analogue à la dissolution d'un sel dans un solvant. Mais la diffusion dans le colloïde est lente ; aussi, la vitesse de dissolution du liquide dans le solide est faible, elle croît avec la température. La température intervient également pour modifier l'équilibre de gonflement, et il est admis généralement que celui-ci est d'autant plus élevé que la température est plus forte (31).

Dans l'étude théorique et expérimentale de la vitesse de gonflement des substances colloïdales par les liquides, BARY trouve peu de concordance entre les résultats obtenus (32). Ceci milite en faveur de la théorie d'après laquelle le gonflement est accompagné d'un commencement de dépolymérisation de la substance colloïdale.

De nombreux chimistes se sont attachés à démontrer l'importance du gonflement des fibres textiles dans la

(31) P. BARY, *Les colloïdes, leurs gelées, leurs solutions*, p. 204, Paris 1921, Dunod.

(32) P. BARY, *Revue générale des Colloïdes*, t. 4, p. 322 (nov. 1926).

teinture (33), mais c'est Justin MUELLER (34) qui, le premier, montra l'influence de ces phénomènes dans l'industrie textile. Il est évident qu'une fibre gonflée sera perméable aux particules de matière colorante et cette perméabilité sera d'autant plus accentuée que le gonflement est plus intense.

Le gonflement de la cellulose est fortement augmenté par la présence dans l'eau d'acides ou d'alcalis. Il atteint alors une valeur suffisante pour que la molécule ne résiste pas aux tensions produites ; il se produit des ruptures en certains points. Ces points de rupture sont situés aux soudures des molécules simples entre elles ; il y a donc dépolymérisation de la cellulose. Une molécule d'eau se fixe aux valences rendues libres. En poursuivant l'action de l'agent de gonflement, on produit d'autres ruptures, et l'on arrive à la dissolution complète de la cellulose et à sa transformation.

La dépolymérisation et l'hydrolyse qui l'accompagne sont donc dues au gonflement, et tous les corps, qui en solution aqueuse favorisent le gonflement, ont une action hydrolysante et conduisent à la peptonisation de la cellulose.

(33) ZACHARIAS, *Färber Zeitung*, t. 12, p. 149, 165 (1901) ; *Théorie der Färbevorgänge*, Berlin (1908), p. 272, 282, 301. — DREAPER, *Chemistry and Physics of Dyeing* (1906). — PELET-JOLIVET, *Théorie des Färbeprozesses*, Dresde (1910). — SCHWALBE, *Färbethéorien*, p. 114. — PELET-JOLIVET et TRAUBE, *Koll. Beihefte*, t. III, p. 237 (1911-1912). — FREIBERGER, *Melliands Textilberichte*, p. 84 (1921). — RÖSTEL, *Textilberichte*, p. 228 (1926) ; *Zeits. für die gesamte Textilindustrie* (1924). — HALLER, *Melliands Textilberichte*, t. 6, p. 669 (1925).

(34) Justin MUELLER, 5^e Congrès de Chimie appliquée, t. 2, p. 862 (1903) ; *Bull. Ass. Chim. Ind. text.*, p. 88 (1913) ; *La Turgométrie*, Dunod, Paris (1917) ; *Revue générale des Colloïdes*, t. 2, p. 2 (1924).

Il y a des sels, comme les sels de cuivre ammoniacaux, le chlorure de zinc, les hypochlorites, qui en solution aqueuse ont la propriété de dissoudre la cellulose très facilement, propriété qui est appliquée pour certains d'entre eux à la fabrication des soies artificielles, mais d'après P. von WEIMARN (35) cette propriété est commune à toutes les solutions salines. Différents facteurs interviennent, ce sont : la concentration de la solution, la solubilité du sel employé, la température et la pression.

Pour certains sels, tels que : Na I , Ca I^2 , Sr I^2 , Ca Br^2 , Ba (CSN)^2 , Ca (CSN)^2 , Sr (CNS)^2 , la dissolution peut se faire à pression ordinaire, pour d'autres, tels que : Na Cl , KCl , Ba Cl^2 , etc..., il faut opérer sous pression.

On peut dissoudre la cellulose avec une solution concentrée de chlorure de sodium en chauffant à 170° sous une pression de 8 atmosphères. Von WEIMARN signale une série de sels neutres de toutes natures chimiques, capables de peptoniser la cellulose. D'après cette énumération, on voit que la nature chimique n'intervient pas, tout au moins, pour les sels neutres.

Cet avis est également celui de H.-E. WILLIAMS qui publia un important mémoire sur la peptonisation de la cellulose par les solutions salines (36). D'après ce savant la peptonisation de la cellulose dépend des propriétés physiques de la solution saline. Il faut que cette solution soit constituée par un complexe moléculaire de sel associé à l'eau ; il faut, d'autre part, qu'elle ait une viscosité

(35) P. VON WEIMARN, *Koll. Zeit.*, t. 20, p. 41 (1912) ; t. 29, p. 197 (1921) ; *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 44 (1912).

(36) H.-E. WILLIAMS, *Mem. and Proc. Manchester Liter and Phil. Soc.*, t. 65, p. 2, n° 12 (1921).

supérieure à un certain minimum, une chaleur de dilution positive ayant une valeur comprise entre des limites bien déterminées.

Cette solution aqueuse doit avoir un point d'ébullition à la pression ordinaire d'au moins 133° centigrades, et une viscosité à 100° centigrades, 3,3 fois plus forte que celle de l'eau à 20°.

Il n'est pas toujours nécessaire de chauffer la solution jusqu'à sa température d'ébullition pour dissoudre la cellulose, c'est ainsi qu'une solution de sulfocyanate de calcium neutre et pur, bouillant à 133° peut peptiser la cellulose à 90°.

Comme l'hydratation de la cellulose est nécessaire pour obtenir la dissolution, il est évident que, si l'eau présente dans la solution est liée au sel avec trop d'affinité, il ne pourra y avoir hydrolyse de la cellulose et, par suite, aucune peptonisation. C'est ce qui se produit avec les solutions de chlorure de calcium qui ont une chaleur de dilution trop grande et, par suite, une action déshydratante trop forte, malgré que l'on puisse obtenir de ces solutions dont le point d'ébullition et la viscosité dépassent le minimum. Ce même cas se reproduit avec des solutions de sulfocyanure de calcium très concentrées (point d'ébullition supérieur à 150°).

Une solution de sulfocyanate de sodium ne dissout pas la cellulose à cause d'une trop faible viscosité. En augmentant celle-ci par des additions judicieuses (sulfocyanate de zinc et de sodium, sulfocyanate de manganèse et de sodium, sulfocyanate d'aluminium et de sodium ou sulfocyanate de plomb), on obtient un solvant de la cellulose. La solution de sulfocyanate de lithium est dans le

même cas tant que son point d'ébullition est inférieur à 165° ; on peut arriver, néanmoins, à dissoudre de la cellulose avec des concentrations plus faibles en ajoutant des corps qui augmentent la viscosité, tels que : les sulfo-cyanates de calcium, de manganèse ou d'aluminium, et même l'hexaméthylènetétramine, la dicyanamide, la thiourée.

Il y a donc, d'après H.-E. WILLIAMS, une relation entre le point d'ébullition, la viscosité et la chaleur de dilution d'une solution saline et son pouvoir peptonisant sur la cellulose.

Puisqu'une solution aqueuse ayant les propriétés nécessaires, mais n'étant pas hydratée, c'est-à-dire contenant de l'eau libre, ne dissout pas la cellulose, l'auteur en déduit que l'eau combinée joue un rôle important. Il explique l'action peptonisante des solutions salines sur la cellulose par l'union des groupes oxhydriles de la cellulose au sel complexe, agissant à la manière d'un groupe aqueux substitué, à la place de molécules d'eau, ce qui cause un gonflement considérable. En élevant la température, l'union entre le sel et l'eau diminue, et cette dernière tend à quitter la molécule parente. L'eau alors libre pénètre la cellulose et provoque un gonflement supplémentaire de la fibre, qui augmente son état d'hydratation. La fibre très gonflée est peu à peu peptonisée.

L'action hydrolysante des acides et des bases est connue depuis bien plus longtemps que celle des sels.

Les acides concentrés dissolvent rapidement la cellulose. Une fois dissoute, elle continue à se transformer et, l'hydrolyse se poursuivant, l'on obtient finalement le glucose. On peut suivre cette transformation en mesurant

le pouvoir réducteur, résultant de la formation de groupes aldéhydes, par la liqueur de Fehling.

WILLSTATTER et ZECHMEISTER (37) ont montré que l'hydrolyse complète de la cellulose en glucose nécessitait une concentration de plus de 40 % d'acide chlorhydrique.

Les acides dilués transforment la cellulose en *hydrocellulose*, les alcalis en *hydracellulose*. Les hydrocelluloses réduisent nettement la liqueur de Fehling, ce qui montre qu'elles contiennent des groupements aldéhydes, alors que les hydracelluloses n'ont qu'un très faible pouvoir réducteur. Il semble donc que les alcalis ont sur la cellulose une action moins violente que les acides dilués et conduisent à des produits moins dépolymérisés.

Comparaison entre les fibres cellulosiques naturelles et artificielles (38).

1° *Structure de la fibre.* — Dans l'examen spectrographique par les rayons X (méthode DEBYE-SHERRER), les fibres cellulosiques artificielles se présentent sous la forme d'agrégats de cristallites ; mais alors que dans les fibres naturelles ces cristallites sont disposés parallèlement à l'axe de la fibre, ou tout au moins forment avec celui-ci un angle constant, dans les fibres artificielles

(37) WILLSTATTER et ZECHMEISTER, *Berichte*, t. 46, p. 2401 (1913). — Harry HOLMES, *Labor. Manual of Coll. Chem.*, p. 41. — G. WILEY et SONS, New-York, 1922.

(38) HERZOG, *Zeit. ang. Chemie*, t. 41, p. 534 (1928) ; *Rev. de chim. ind.*, août 1928, p. 250.

cette disposition varie avec leur mode de préparation. Si le fil coagulé a été étiré, il y aura des cristallites dans le sens de la fibre, et d'autant plus que l'étirage aura été poussé plus loin. On se rapproche ainsi de la structure de la fibre naturelle.

La soie acétate, comme les dérivés de composés organiques de la cellulose, sont amorphes lorsqu'on les examine aux rayons X.

2° *Grosueur des particules.* — En faisant certaines hypothèses, le diagramme aux rayons X permet de déterminer les dimensions de ces cristallites. Les déterminations ainsi faites ne sont pas toujours rigoureuses (39).

Lorsqu'on exerce une action chimique modérée sur la cellulose, l'élément de substance se trouvant dans un cristallite se comporte comme une unité et ne se désagrège pas.

Il n'en est pas de même quand on soumet la cellulose à un traitement violent amenant la formation d'hydro et oxycelluloses. Les cristallites primitifs sont alors fragmentés.

En observant certaines conditions expérimentales déterminées pour nitrer une cellulose naturelle que l'on dénitre ensuite, l'on n'observe, par mesure spectrographique aux rayons X, pas de différence sensible entre la grosseur des particules de fibre primitive et de fibre dénitrée (40).

Cette question a été étudiée aussi en utilisant la diffu-

(39) PATTERSON, *Zeit. Kryst. Mineral*, t. 66, p. 637 (1928).

(40) HERZOG, *Berichte*, t. 60, p. 600 (1927).

sion, et il fut déterminé qu'une cellulose nitrée dissoute dans l'acétone avait des particules de même dimensions que les cristallites de la cellulose primitive.

Il faut remarquer que, dans les dissolutions de la cellulose ou de ses dérivés, les cristallites primitifs ou transformés s'agglomèrent en particules. De ce fait, les sols obtenus ont une certaine élasticité qui se traduit par une forte viscosité des solutions. Dans ce cas, la viscosité est un ensemble de propriétés particulières aux solutions cellulosiques.

Les propriétés des soies artificielles sont conditionnées par la grosseur de ces particules ainsi que par la variation de leurs dimensions au cours de la fabrication. Il y a intérêt à ce que l'état primitif soit conservé, c'est-à-dire que la grosseur et l'orientation des cristallites soient aussi peu modifiées que possible pendant les différentes opérations.

3° *Propriétés élastiques.* — D'après HERZOG, la mesure de la résistance à la rupture ne constitue pas une mesure rigoureuse, car cette rupture peut se produire à un point de faible résistance due à des causes accidentelles. Néanmoins, à notre avis, cet essai est intéressant à condition, bien entendu, de prendre la moyenne d'un grand nombre de mesures.

HERZOG propose d'adopter une méthode de détermination basée sur la plasticité des corps amorphes, en utilisant les théories ayant trait aux phénomènes d'élasticité postérieurs aux actions exercées sur ces corps (41).

4° *Gonflement.* — Les soies artificielles présentent un

(41) R. BECKER, *Phys. Zeitschrift*, t. 26, p. 919 (1926).

gonflement bien plus accentué que la fibre cellulosique naturelle. Ce gonflement peut être utilisé pour différencier les fibres artificielles.

M. WELTZIEN (42) a déterminé la proportion de fibre soluble dans des solutions alcalines contenant 4 à 12 % de soude. Cette proportion dépend de la finesse du brin de soie, elle est d'autant plus forte que le brin de soie est plus fin. La soie nitrée est la plus soluble (98 % dans de la soude à 10 %), ensuite vient la viscose avec 40 à 50 %, et la soie au cuivre avec 30 %. L'auteur a obtenu le maximum de gonflement avec la soude à 10-12 % (43).

Il faut remarquer que le gonflement dans la soude amène des modifications de la fibre, alors que dans l'eau il est réversible, et la fibre séchée a les mêmes propriétés qu'auparavant (44).

5° *Gonflement et propriétés élastiques.* — Les fibres artificielles cellulosiques accusent un gonflement aussi fort par l'eau que par les réactifs qui pénètrent très facilement dans les espaces intermicellaires, et il s'ensuit une grande diminution de résistance de la fibre. On peut supposer qu'une fibre naturelle est résistante parce que les cristallites sont bien ordonnés et bien reliés entre eux, et ceci explique qu'en étirant des fils peu coagulés, on obtient, par l'arrangement parallèle des cristallites qui en résulte, des fibres qui se gonflent moins, qui sont donc plus résistantes, et qui, d'autre part, par examen aux rayons X montrent une disposition analogue à celle des fibres naturelles.

(42) M. WELTZIEN, *Papierfabr. Festheft*, p. 66 (1927).

(43) WELTZIEN, *Textilberichte*, t. 7, p. 340, 1034 (1926).

(44) HERZOG, *Kolloid Zeitschrift*, t. 39, p. 98 (1926).

CHAPITRE II

Généralités sur la nature des solutions de matières colorantes substantives ⁽⁴⁵⁾

Les colorants substantifs pour coton.

Définition. — Les premiers colorants ayant la propriété de teindre directement le coton, sans mordants, étaient constitués par des tétrazo dérivés de la benzidine. Mais on reconnut ultérieurement qu'il existait d'autres colorants directs, qui, au lieu de dériver de la benzidine, pouvaient être obtenus à partir de certaines paradiamines et autres bases comme, par exemple, les dérivés des diaminostilbènes, de la déhydrothiométaxylidine.

Dans tous les cas, les dérivés tétrazoïques obtenus à partir de la benzidine, ou autres diamines, étaient copulés avec des dérivés phénoliques ou aminés du benzène, du naphthalène, etc..., le plus souvent sulfonés et quelquefois carboxylés.

(45) L'étude complète des propriétés des solutions de matières colorantes en général a été remarquablement exposée par BARY, dans son ouvrage *Les fibres textiles et la teinture*, Paris, Dunod, 1927.

Comme autre catégorie de colorants directs, nous avons les azoxiques.

Tous ces colorants sont mis en vente dans le commerce sous forme de sels de sodium.

Exemples : Jaune solide diamine A, qui est un azoxique obtenu après cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium avec la soude caustique.

Chrysophénine, obtenue par copulation du tétrazo de diaminostilbène disulfonique avec 2 molécules de phénol et éthylation des OH phénoliques.

Les chrysamines obtenues par copulation des tétrazo de benzidine ou de tolidine avec 2 molécules de salicylate de soude.

Le rouge congo obtenu par copulation du tétrazo de benzidine avec 2 molécules de naphthionate de sodium.

Le rouge direct solide F, obtenu par copulation du tétrazo de benzidine avec 1 molécule d'acide salicylique et 1 molécule d'acide gamma.

L'érika G, obtenu par copulation du diazo de déhydrothiométaxyldine avec sel G.

Le bleu direct 2 B obtenu par copulation du tétrazo de benzidine sur 2 molécules d'acide H., etc...

Certains colorants directs pour coton possèdent des fonctions amines primaires susceptibles d'être diazotées et les diazoïques ainsi formés sur la fibre même peuvent être copulés avec des phénols ou des amines, souvent avec changement de la teinte initiale (jaune primuline, noir direct BH, noir direct RO, etc...).

Les colorants substantifs pour coton sont donc des

produits identiques aux colorants acides pour laine ; ils n'en diffèrent, en général, que par la masse de leur molécule et surtout par le peu de groupements salifiables — vis-à-vis de la masse de la molécule — qu'ils renferment. De ce fait, ils sont moins solubles dans l'eau.

*Grosueur des particules
dans les solutions de colorants substantifs.*

Les procédés les plus simples et les plus sûrs pour se rendre compte de la grosseur des particules dans les solutions de matières colorantes substantives consistent à étudier l'ultrafiltration de ces solutions à travers les membranes de collodions à pores de dimensions variables, ou bien les vitesses de diffusion dans les gelées de gélatine.

De nombreuses déterminations ont été faites dans cet ordre d'idées. Les plus récentes sont celles de TEAGUE et BUXTON (46), de TRAUBE et SHIKATA (47), d'AUERBACH (48), de RUGGLI et FISCHLI (49).

Il résulte de toutes ces expériences que les colorants substantifs en solution aqueuse donnent surtout des particules à grosses dimensions, peu diffusibles.

Voici, à titre d'exemple, les vitesses de diffusion, dans une gelée de gélatine à 4 %, de colorants substantifs en

(46) TEAGUE et BUXTON, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. 60, p. 479.

(47) TRAUBE et SHIKATA, *Koll. Zeit.*, t. 32, p. 313 (1923).

(48) AUERBACH, *Koll. Zeit.*, t. 29, p. 190 (1921) ; t. 33, p. 262 ; t. 35, p. 202 (1924).

(49) RUGGLI et FISCHLI, *Helv. Ch. Acta*, t. 7, p. 1013 (1924); 1925, p. 6.

solution à 0,05 %, et, comme terme de comparaison, le cas du violet cristallisé à la même concentration :

	12 h.	36 h.	60 h.	84 h.
Erika B	4,5	7	8	10
Chrysophénine G	3	5	6	7
Bleu pur diamine	1	4	6	7
Noir diamine R O.	1,5	4	5	5,5
Benzopurpurine 4 B.	0,5	1	1,5	1,5
Benzoazurine G.	0	0	0	0
Violet cristallisé.	10	18	24,5	29

Les chiffres portés dans ce tableau, extraits du travail de RUGGLI et FISCHLI (49), expriment, en millimètres, la hauteur de gélatine teinte après 12, 36, 60 et 84 heures.

A noter que l'Erika B est une matière colorante peu substantive dont les solutions paraissent optiquement vides.

Expériences de diffusion de Léo VIGNON (50). — Léo VIGNON a fait des mesures de diffusion, à travers les parois de tubes parchemin de Schleicher et Schull, de diverses matières colorantes en solution à 1 %. Il a remarqué que les matières colorantes substantives,

(50) Léo VIGNON, *Bull. Soc. Chim.*, t. 7, p. 291 (1910) ; *C. R.*, t. 150, p. 619 (1910).

rouge congo, noir diamine BII, bleu diamine 3 R, etc., donnent une diffusion nulle, même au bout de 20 jours. A la température de 90°, le rouge congo n'a laissé diffuser aucune trace de matière colorante au bout de 48 heures.

Observations générales.

1° Une élévation de température dégrade les grosses particules et augmente le degré de dispersion.

2° Les particules de grosseurs différentes ne sont pas également colorées. Si l'on prend par exemple des colorants substantifs bleu-violacé, les particules les plus fines tendent vers le rouge et les plus grossières vers le bleu (51). Par ultra-filtration, les solutions de ces colorants donnent un filtrat nettement plus rouge que le précipité.

D'après PAULI (52), l'augmentation ou la diminution de la grosseur des particules n'est pas la cause du changement de couleur.

3° Si on teint simultanément du coton et de la laine dans une solution de colorant substantif violacé, le coton tire vers le bleu et la laine vers le rouge ; autrement dit, le coton est surtout teint par les grosses particules, la laine par les particules se rapprochant de l'état moléculaire (53). Ceci est en accord avec la règle de dispersion d'OSTWALD qui veut qu'avec une dispersion

(51) R. HALLER, *Koll. Zeit.*, t. 29, p. 95 (1921) ; t. 30, p. 249 (1922).

(52) PAULI, *Mell. Text.*, 1924, nos 12, 22 et 27.

(53) RUGGLI et FISCHLI, *Loc. cit.*

décroissante la couleur des solutions colloïdales se déplace vers les petites longueurs d'ondes.

Analyse capillaire.

D'une manière générale, si l'on trempe l'extrémité d'une bande de papier-filtre dans une solution d'un colorant acide, deux cas peuvent se présenter :

1° La solution du colorant se rapproche d'une solution vraie et alors l'ascension capillaire du colorant se rapproche beaucoup de l'ascension de l'eau.

2° La solution du colorant est à caractère colloïdal à gros granules, et alors l'eau monte beaucoup plus haut que la matière colorante.

Etudiées à ce point de vue, les matières colorantes substantives se distinguent nettement des colorants acides ordinaires.

Voici quelques chiffres extraits d'un travail de C. JESS (54) :

MATIÈRES COLORANTES ACIDES	Hauteurs d'ascension en m/m	
	Colorant	Eau
Acide picrique.	161	185
Vert lumière S F....	199	199
Ponceau cristallisé...	150	184,5
Jaune naphtol.	165	197
Ecarlate de Biebrich.	158	181
COLORANTS DIRECTS		
Rouge congo.....	33,8	186,8
Benzopurpurine ...	0,42	125
Violet d'oxamine ...	26,4	178

(54) Ch. JESS, *Thèse* à l'Université de Lausanne, 1909.

Dans un travail plus récent, KOPACZEWSKI confirme les résultats signalés ci-dessus (55).

GOPPELSROEDER attribue la montée du colorant à la charge électrique. D'après cet auteur, le papier étant chargé négativement par rapport à l'eau, les phases dispersées négatives montent très facilement, généralement aussi haut que l'eau, alors que, lorsque la phase dispersée est positive, elle floccule peu au-dessus de la limite d'immersion. Cette manière de voir est en contradiction avec le fait que les matières colorantes substantives ne montent pas.

Electrophorèse.

Léo VIGNON a établi que les matières colorantes de nature colloïdale, et, en particulier, les colorants substantifs, accusent avec intensité le phénomène de transport électrique. Le rouge congo, le noir diamine BH, le bleu diamine 3 R, etc., présentent de fortes augmentations de coloration au pôle positif, et des diminutions notables, et parfois totales de coloration au pôle négatif.

Il faut donc en conclure que les particules de colorants substantifs possèdent une charge négative.

Albrecht BETHE (56) a vérifié qu'un certain nombre de colorants substantifs ont une vitesse de déplacement vers l'anode qui diminue quand la concentration en ions H de la solution augmente. Quelques colorants de

(55) KOPACZEWSKI, *Revue générale des Mat. Col.*, t. 30, n° 349, p. 34 (1926).

(56) Albrecht BETHE, *Koll. Zeits.* t. 27, p. 11 (1920).

cette série tendent à devenir positifs aux fortes concentrations en acide.

Georg WALTER (57) signale que des colorants substantifs, donc chargés négativement, sont inversés par addition de différents électrolytes.

Conductibilité électrique.

Bien que, comme l'a montré DUCLAUX, il n'y ait pas de différence dans le mécanisme de l'ionisation, entre les molécules des solutions vraies et les micelles des solutions colloïdales, il est bien démontré que la conductibilité électrique de ces dernières est extrêmement faible vis-à-vis de la conductibilité électrique des solutions vraies.

Les matières colorantes, à caractère colloïdal au point de vue de la diffusion et des propriétés optiques, donnent cependant des solutions dont la conductibilité électrique est du même ordre de grandeur que celle des solutions vraies (58).

En particulier, la conductibilité électrique moléculaire limite μ_{∞} pour une dilution infinie est du même ordre de grandeur pour des colorants substantifs caractérisés, comme le rouge congo et la benzopurpurine, que pour des colorants acides à fort pouvoir diffusif, comme le jaune naphthol S et le ponceau cristallisé.

(57) Georg WALTER, *Mell. Textilberichte*, t. 6, p. 592.

(58) MIOLATI, *Berichte*, t. 23, p. 1788 (1890) ; t. 28, p. 1696 (1895). — HANTZSCH, *Berichte*, t. 33, p. 752 (1900). — PELET-JOLIVET, *Théorie des processus de teinture*, Dresde, Publication Théodor Steinkopff. — BILTZ, *Zeits. für Phys. Chem.*, t. 77, p. 101.

Voici, par exemple, les chiffres trouvés par PELLET-JOLIVET et A. WILD (59) :

	μ^{∞}
Ponceau cristallisé. ...	98,9
Jaune naphтол S.....	124
Rouge congo.	93,3
Benzopurpurine.	103,1

Viscosité.

Les expériences de BILTZ sur les solutions de benzo-purpurine montrent que la viscosité de ces solutions augmente très rapidement d'abord, puis plus lentement, et atteint enfin une valeur constante.

Il se passe donc un phénomène analogue à celui que l'on observe avec la gélatine, mais il est ici beaucoup plus rapide. Il correspond probablement au gonflement des granules qui progresse par diffusion de l'eau dans leur masse, diffusion qui n'est pas instantanée, mais qui, au contraire, demande un certain temps pour se produire.

Le phénomène est plus rapide pour les matières colorantes que pour certains colloïdes hydrophiles comme la gélatine, la gomme arabique, le caoutchouc, parce que le gonflement des granules de matière colorante est faible vis-à-vis de celui de ces colloïdes.

P. BARY (60) a calculé, par application de la formule d'EINSTEIN, la quantité de solvant absorbé par les

(59) PELET-JOLIVET et A. WILD, *Comp. Rend.*, t. 147, p. 683 (1908) ; *Rev. gén. des mat. col.*, t. 13, p. 9 (1909). — A. WILD, *Thèse* 1909, Lausanne.

(60) P. BARY, *Comp. Rend.*, t. 170, p. 1388 (1920).

granules d'une matière colorante colloïdale en solution, à différentes températures et concentrations. Ce gonflement diminue lorsque la température s'élève et augmente avec la concentration des solutions. Comme le gonflement diminue avec la grosseur des particules, on peut déduire, de ces observations, que les granules sont d'autant plus petits que la dilution est plus grande et la température plus élevée.

Pression osmotique.

D'après la loi de VAN'T'HOF, les pressions osmotiques sont proportionnelles aux concentrations moléculaires. La loi s'applique aux solutions moléculaires qui ne sont pas trop concentrées. Pour les solutions colloïdales, il n'y a pas de règle générale quoique rien ne prouve que la pression osmotique n'est pas proportionnelle au nombre de particules en suspension.

BILTZ et A. VON VEGESACK (61) ont étudié les pressions osmotiques de solutions de même concentration de colorant, en fonction de la température. Le rapport de la pression à la température absolue, au lieu d'être constant va en croissant, ce qui semblerait indiquer que la dispersion augmente. Ceci est en accord avec les conclusions tirées par BARY des mesures de viscosité.

BAYLISS (62) trouve ce rapport constant pour des solutions de rouge congo.

(61) BILTZ et A. VON VEGESACK, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. 73, p. 481 (1910).

(62) BAYLISS, *Proceedings Royal Soc.*, t. 81, p. 26 (1909) ; t. 84, p. 229 (1911) ; *Koll. Zeit.*, t. 6, p. 23 (1910).

BILTZ et A. von VEGESACK ont mesuré aussi la variation de la pression osmotique en fonction de la concentration, pour le rouge congo. Le rapport $\frac{p}{c}$ de la pression osmotique à la concentration, qui devrait être constant d'après la loi de VAN'T'HOFF, décroît régulièrement à mesure que la concentration augmente. La pression osmotique croît moins vite que la concentration.

Or, ceci est en contradiction avec les résultats trouvés par DUCLAUX pour de nombreux colloïdes (63).

D'après BILTZ et von VEGESACK (*loc. cit.*), l'addition de sels aux solutions de colorants colloïdaux diminue considérablement la pression osmotique. Cette diminution correspond au grossissement des particules de colorant. Cette observation conduit à la précipitation par les électrolytes.

Le cas des solutions pures de matières colorantes est donc intermédiaire entre celui des solutions cristalloïdales et des solutions colloïdales.

Dans les solutions de cristalloïdes, en effet, la pression osmotique croît moins vite que la concentration, par suite de la diminution du coefficient de dissociation lorsque cette concentration augmente.

BILTZ (61), BAYLISS (62), DONNAN et HARRIS (64) ont fait des mesures de pression osmotique de solutions de rouge congo ; ils ont trouvé des résultats tout à fait analogues à ceux que nous venons d'exposer.

(63) DUCLAUX, *Journ. de Chim. et Phys.*, t. 5, p. 40 (1905) ; t. 7, p. 407 (1909).

(64) DONNAN et HARRIS, *Trans. Chem. Soc.*, t. 99, p. 1554 (1911).

*Conclusions relatives à la nature des solutions
de matières colorantes substantives.*

Il résulte donc de l'ensemble des travaux que nous venons de rappeler sur la nature des solutions de matières colorantes substantives, qu'elles renferment, simultanément et en équilibre dynamique, une partie du colorant à l'état de solution vraie et une autre partie à l'état de dispersion colloïdale.

Les proportions relatives de ces deux états dépendent évidemment de la nature du colorant, de la concentration, de la température, de l'âge de la solution et des électrolytes qui accompagnent le colorant (65).

Les colorants substantifs rentrent donc dans la catégorie des *électrolytes colloïdaux*, ou *colloélectrolytes*, noms proposés par BILTZ (66).

Si nous prenons, par exemple, le cas du rouge congo, qui est le type de colorant substantif ayant été le plus étudié, et qui renferme 2 groupements $\text{SO}^3 \text{Na}$ par molécule (tétrazo de benzidine copulé avec 2 molécules d'acide naphthionique), nous pouvons schématiser sa formule sous la notation :



Sa solution renfermera donc, comme l'a fait remarquer DUCLAUX (67) :

1° Des molécules simples $\text{R} (\text{SO}^3 \text{Na})^2$ non dissociées ;

(65) SIGSMONDY, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. 111, p. 211.

(66) W. BILTZ, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. 83, p. 625 (1913).

(67) J. DUCLAUX, *Koll. Zeit.*, t. 8, p. 73 (1910) ; *Colloid Chemistry* (Alexander), t. 1, p. 251 ; *Chem. Catal.*, New-York, 1926.

2° Des molécules simples dissociées en ions



3° Des molécules polymérisées non dissociées



4° Ces mêmes dissociées en n ions $[R (SO^3)^2]$ négatifs et $2n$ ions Na positifs.

Si l'on suppose avoir affaire à une solution de rouge congo pur, en l'absence de tout électrolyte, à un moment donné et pour une concentration et une température données, il existe un équilibre dynamique entre les divers constituants de la solution. Cet équilibre n'est pas stable dans le temps, car l'agrégation des molécules tend à s'accroître avec le temps, probablement sous l'influence de traces inévitables d'électrolytes. Au contraire, une élévation de température provoque la dépolymérisation et augmente, d'une façon générale, le degré de dispersion.

Nous avons vu également que l'addition d'électrolytes salins neutres dans la solution, comme le chlorure de sodium et le sulfate de soude, provoque une modification d'équilibre dans le sens de l'agrégation des molécules. L'action des alcalis et des sels alcalins a été mal étudiée, et les données sur ce point sont très vagues.

Il convient enfin de signaler un point particulier assez curieux, relatif à certaines matières colorantes substantives qui précipitent sous une forme insoluble dans l'eau, lorsque, par dialyse prolongée, on les débarrasse des dernières traces d'électrolytes qu'elles renferment. Elles

prennent alors une forme cristalline dans le dialyseur, c'est le cas de la chrysophénine, du jaune brillant, du jaune pour coton (68).

(68) HALLER, *Koll. Zeits.*, t. 22, p. 113 (1918). — NOWAK, *Melliands Textilberichte*, t. 6, p. 427, 506 (1925).

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Modifications subies par la fibre de coton pendant la teinture

I. — Influence de la température.

La teinture du coton se produisant aux environs de l'ébullition, le premier point à examiner serait celui relatif à l'action de la température de l'eau sur la fibre de coton.

Aucune étude n'a été faite sur ce point ; d'ailleurs, à l'heure actuelle, il n'y a pas de méthode de mesure de gonflement qui conduise à l'obtention de résultats précis à température élevée. Nous avons bien essayé le « turgomètre » qu'employa Justin MUELLER (69), qui permet de plonger la fibre dans le liquide de gonflement à chaud,

(69) Ed.-Justin MUELLER, *La Turgométrie*, Dunod, Paris 1917 ; *Rév. génér. des Coll.*, t. 2, p. 2 (1924).

mais cet appareil ne peut mesurer que les forts raccourcissements produits par des agents chimiques, tels que les liqueurs alcalines ou acides, mais il ne nous donna aucun résultat, le raccourcissement n'étant pas appréciable, ce qui tend à montrer qu'il ne mesure pas le gonflement.

Néanmoins, il est probable que la température influe sur l'équilibre de gonflement, et il serait assez logique d'admettre que celui-ci augmente avec la température. En effet, plus la température est élevée, plus il y a tendance à l'ouverture de la molécule.

II. — *Influence des électrolytes.*

a) *A froid.* — Nous avons fait des mesures comparatives de gonflement du coton dans de l'eau et dans des solutions salines.

Pour ces mesures nous avons utilisé le procédé de MM. MEUNIER et REY (70), qui leur avait donné de bons résultats pour la laine.

Cette méthode consiste à centrifuger la fibre sortant du liquide avec lequel elle est en équilibre, afin d'en éliminer le liquide retenu par capillarité. On retire rapidement la fibre des tubes de centrifugeuse et la place dans des pèse-filtres hermétiquement bouchés. Après pesée, la matière est lavée à l'eau distillée et séchée à 105° jusqu'à poids constant. Connaissant le poids de fibre gonflée et le poids sec, on en déduit le poids du liquide de gonflement.

(70) *Thèse à l'Université de Lyon, 1927.*

L'erreur provenant de l'évaporation pendant le transvasement du coton des tubes de centrifugeuse dans les pèse-filtres, n'est pas appréciable si l'on opère rapidement.

Nous avons employé des flottes de coton de 2 grammes environ, et une centrifugation de 15 minutes à 3.000 tours-minute.

Nous avons d'abord étudié le gonflement dans les solutions de sels qui devraient donner le gonflement maximum, c'est-à-dire les premiers termes de la série lyophile d'HOFMEISTER, qui donnent effectivement pour la laine le plus fort gonflement.

L'expérience nous a montré qu'au contraire, à la température ordinaire, les solutions salines diminuent légèrement le gonflement du coton. Celui-ci qui est de 40,8 % dans l'eau distillée, tombe à 38 - 39 % dans des solutions de sulfocyanate de calcium et d'ammonium dont les concentrations varient de décijnormale à normale.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau I.

Il est probable que, pour des concentrations bien plus fortes (plusieurs fois normales), on obtiendrait une augmentation du gonflement, mais ceci proviendrait de ce que les sulfocyanates en solutions très concentrées dissolvent en partie le coton.

D'ailleurs, en teinture, on emploie des quantités assez faibles de sels, et on est très loin d'atteindre la normalité.

TABLEAU I

NATURE et concentration de l'agent de gonflement	POIDS primitif	POIDS du coton gonflé	POIDS après lavage et séchage	POIDS du liquide de gonflement	GONFLEMENT %	
Eau distillée . . .	gr. 2,115	gr. 2,799	gr. 1,986	gr. 0,813	40,9	
	2,080	2,752	1,957	0,795	40,6	
	2,189	2,906	2,062	0,844	40,9	
	2,350	3,112	2,210	0,902	40,8	
	40,8°/o.					
Sulfocyanate de calcium	0,1 N	2,266	2,933	2,124	0,809	38,1 °/o.
	0,2 N	2,174	2,824	2,051	0,773	37,7
	0,3 N	2,036	2,649	1,918	0,731	38,1
	0,5 N	2,238	2,903	2,105	0,798	37,9
	0,7 N	2,052	2,667	1,930	0,737	38,2
		2,082	2,717	1,958	0,759	38,8
Sulfocyanate d'ammonium	0,5 N	2,130	2,761	2,002	0,759	37,9
	N	2,149	2,791	2,020	0,771	38,2

Il est donc permis de supposer que le sel ajouté au cours de la teinture a peu d'action ; tout au moins dans la teinture à température ordinaire, où, comme nous le verrons plus loin, il influe sur la quantité de matière colorante fixée; il ne doit pas cette influence à une action gonflante sur la fibre.

Comme le carbonate de soude est fort employé en teinture, on peut se demander si, à cause de son alcalinité, il n'aurait pas une action gonflante sur la fibre de coton.

Les essais que nous avons effectués, dont les résultats

sont inscrits dans le tableau II, démontrent qu'il n'en est rien.

Dans ces expériences, nous avons opéré avec le carbonate de soude seul et en présence de chlorure de sodium en quantités variables.

L'on voit, par l'examen des chiffres, que le gonflement du coton est à peu près le même avec les différentes solutions, et qu'il reste inférieur à celui obtenu dans l'eau distillée.

TABLEAU II

NATURE ET CONCENTRATION de l'agent de gonflement	POIDS primitif des échantillons	POIDS après centrifuga- tion (coton gonfle)	POIDS après lavage et séchage	POIDS du liquide de gonflement	GONFLE- MENT %
Chlorure de Na. 0,3 N	gr. 2,060	gr. 2,682	gr. 1,943	gr. 0,739	38
Na Cl. 0,2 N CO ³ Na ² 0,1 N	1,992	2,598	1,888	0,710	37,6
Na Cl. 0,1 N CO ³ Na ² 0,2 N	2,080	2,702	1,959	0,743	37,9
Carbonate de Na. 0,3 N	2,099	2,734	1,978	0,756	38,2

b) *A chaud.* — Pour les mêmes raisons que précédemment, nous n'avons pas pu faire des mesures de gonflement du coton dans des solutions salines chaudes.

Nous avons vu, dans la première partie, les expériences de WILLIAMS et de VON WEIMARN sur le pouvoir peptonisant des solutions salines, la dissolution étant précédée du gonflement. En particulier pour le chlorure de sodium, il y a peptonisation en solution concentrée, à 170° sous 8 atmosphères de pression.

Il est possible qu'à 100° et sous la pression atmosphérique, une solution diluée ait un faible pouvoir de gonflement, supérieur à celui de l'eau pure.

III. — *Influence des agents mouillants.*

Les agents mouillants jouissent actuellement d'une grande vogue dans la teinture du coton. Nous avons fait quelques essais avec le « Nékal » qui, d'après les praticiens, est un des meilleurs.

Nous avons mesuré spécialement, par le mode opératoire déjà employé précédemment, le gonflement du coton écru débouilli dans des solutions de « Nékal » dans l'eau distillée.

Nous avons également étudié le gonflement de ce coton dans des solutions de chlorure de sodium à différentes concentrations et dans ces mêmes solutions additionnées de 2 0/00 de « Nékal ».

Nous avons trouvé que le « Nékal » abaissait notablement le gonflement, principalement en présence de sel.

Les résultats sont inscrits dans le tableau III, et représentés par la figure I.

TABLEAU III

COMPOSITION du liquide de gonflement	POIDS primitif des flottes	POIDS après centrifugation coton gonflé) Moyenne de 5 mesures	POIDS après lavage et séchage	POIDS du liquide de gonflement	Gonflement " "
Eau distillée	gr. 2,350	gr. 3,112	gr. 2,210	gr. 0,902	40,8
0,1 N en Na Cl	1,969	2,575	1,854	0,721	38,9
0,2 N en Na Cl	2,069	2,726	1,953	0,773	39,5
0,3 N en Na Cl	1,962	2,550	1,851	0,699	37,7
1‰ nékal	2,082	2,706	1,960	0,746	38
2‰ nékal	2,121	2,740	1,997	0,743	37,2
0,1 N en Na Cl et 2‰ nékal.	1,969	2,472	1,857	0,615	33,1
0,2 N en Na Cl et 2‰ nékal.	1,960	2,455	1,855	0,600	32,3
0,3 N en Na Cl et 2‰ nékal.	1,945	2,436	1,838	0,598	32,5

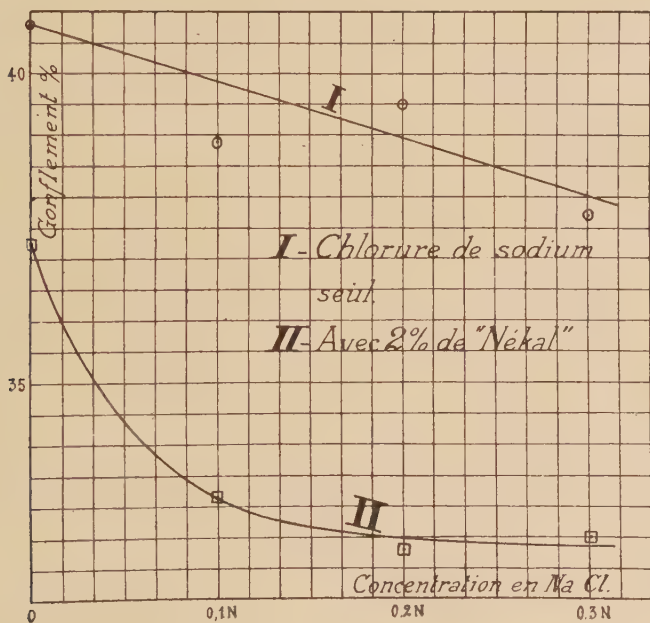


FIGURE I

IV. — *Nature de la fibre cellulosique gonflée.*

Nous avons vu, dans la première partie (chapitre I, 4^{me}), que le gonflement de la cellulose représentait, en somme, d'abord une dissolution pure et simple de l'eau dans la substance de la fibre, suivie d'un commencement de travail de dépolymérisation.

On peut assimiler la fibre gonflée à un gel colloïdal dont la constitution, analogue à celle d'une gelée de gélatine, comprendrait 2 constituants dont le premier, pauvre en eau, riche en cellulose, constituerait les parois d'un système cellulaire et formerait de la sorte le squelette et dont le deuxième, à l'intérieur des cellules, serait riche en eau. Or, plus le gonflement est fort, plus le second constituant est important par rapport au premier, lequel finit même par se fissurer. A ce moment, le gel devient très perméable. L'on constate que la vitesse de diffusion dans une gelée de gélatine est d'autant plus grande que la concentration en gélatine est plus faible, ou, ce qui revient au même, que la gélatine est plus gonflée, c'est-à-dire que le système cellulaire est moins serré. En appliquant la comparaison entre la cellulose gonflée et le gel de gélatine, on peut en déduire que plus le gonflement du coton sera intense, plus ce dernier sera perméable aux ions et aux molécules diffusibles et plus la vitesse de diffusion sera grande.

CHAPITRE II

Méthode de dosage des colorants substantifs en solution

Les méthodes physiques sont évidemment très pratiques, mais elles ne donnent que des résultats approximatifs.

Seules les méthodes reposant sur la détermination d'un groupe chimique nous ont paru pouvoir donner des résultats absolus.

Nous avons adopté la méthode de réduction au chlorure titaneux de préférence à l'hydrosulfite, à cause de la plus grande stabilité des sels titaneux.

Les premiers travaux sur la réduction des colorants par le chlorure titaneux sont dus à KNECHT et HIBBERT (71).

Nous avons préparé notre chlorure titaneux par réduction du chlorure titanique par le zinc en milieu chlorhydrique (72). La solution ainsi obtenue a été titrée, en présence de sulfocyanate d'ammonium comme indicateur, par une solution 0,05 N d'alun ferrique, préparée d'après les données de F.-L. ENGLISH (73), puis étendue

(71) KNECHT et HIBBERT, *Journ. Soc. Dyers and Colours*, p. 169 (1903) ; t. 11, p. 285 (1905) ; *Berichte*, t. 36, p. 166, 1549 (1903) ; t. 38, p. 3319 (1905) ; t. 40, p. 3821 (1907) ; t. 43, p. 3455 (1910). — *Nouvelles méthodes de réduction dans les analyses volumétriques*, Londres, 1910. — *Zeitschrift ang. Chemie*, t. 26, p. 734 (1913).

(72) *Bull. Soc. Chim. de France*, t. 30, p. 676 (1903).

(73) *Journ. of Indus. et Engineer. Chemistry*, t. 12, p. 994 (1920).

de façon à effectuer nos expériences avec une concentration de chlorure titaneux voisine de 0,01 N.

Notre liqueur de chlorure titaneux était toujours repérée par rapport à l'alun ferrique 0,05 N — 0,025 N ou 0,01 N avant chaque série de dosages.

Le chlorure titaneux s'oxydant très facilement à l'air, nous avons opéré dans une atmosphère de gaz carbonique. Ceci nous a conduit à monter l'appareil représenté par la figure II. Le gaz carbonique, fourni par une bombe munie d'un détendeur, passait dans une solution de permanganate de potassium en A, puis dans une liqueur étendue de chlorure titaneux servant d'indicateur pour déceler la présence de l'oxygène (poudrier B). Nous avons, d'ailleurs, pu constater qu'il n'en contenait pas. L'anhydride carbonique se rendait dans un poudrier C d'un litre servant de régulateur de pression, d'où partait une série de tubulures toutes munies de robinets les rendant indépendantes les unes des autres : une pour le réservoir de liqueur titrée de chlorure titaneux H, et pour les burettes de chlorure titaneux G et d'indicateur formé par du bleu méthylène réduit F, et une autre conduisant le gaz dans le récipient D où se faisaient les dosages.

La burette E contient l'alun ferrique. Un siphon fait communiquer le réservoir de liqueur de chlorure titaneux avec la burette correspondante et permet le remplissage de celle-ci.

Nous avons d'abord effectué des dosages avec des solutions de chlorure titaneux et des solutions de matières colorantes à différentes concentrations qui nous ont permis de nous rendre compte de l'exactitude de la méthode

et de la constance des résultats. Ces expériences ont été concluantes.

Pour effectuer les dosages, nous avons employé le mode opératoire de F.-L. ENGLISH (*Loc. cit.*).

1° *Méthode directe.*

La solution de matière colorante placée dans un erlenmeyer de 250 cmc, et additionnée d'une quantité variable de tartrate de sodium (10 à 20 cmc d'une solution à 25 %), est mise à bouillir 5 minutes environ pour chasser l'air dissous, puis le récipient est placé, tel que le représente la figure II, en D. Nous faisons passer un courant de gaz carbonique pour chasser l'air, et ajoutons le chlorure titaneux jusqu'à décoloration.

L'ébullition est maintenue pendant toute la durée du dosage, afin d'accélérer la réduction qui est ainsi presque instantanée.

Cette méthode directe n'est précise que si la solution de matière colorante est complètement décolorée, c'est-à-dire si les produits de réduction sont incolores. A cette condition seule, il est permis de voir très exactement le virage (cas de la benzoazurine G). Si les produits de réduction sont colorés, même très faiblement (cas du rouge congo), on n'a pas d'indice net de fin de réaction, car la couleur décroît progressivement, et on ne peut faire qu'un dosage approximatif.

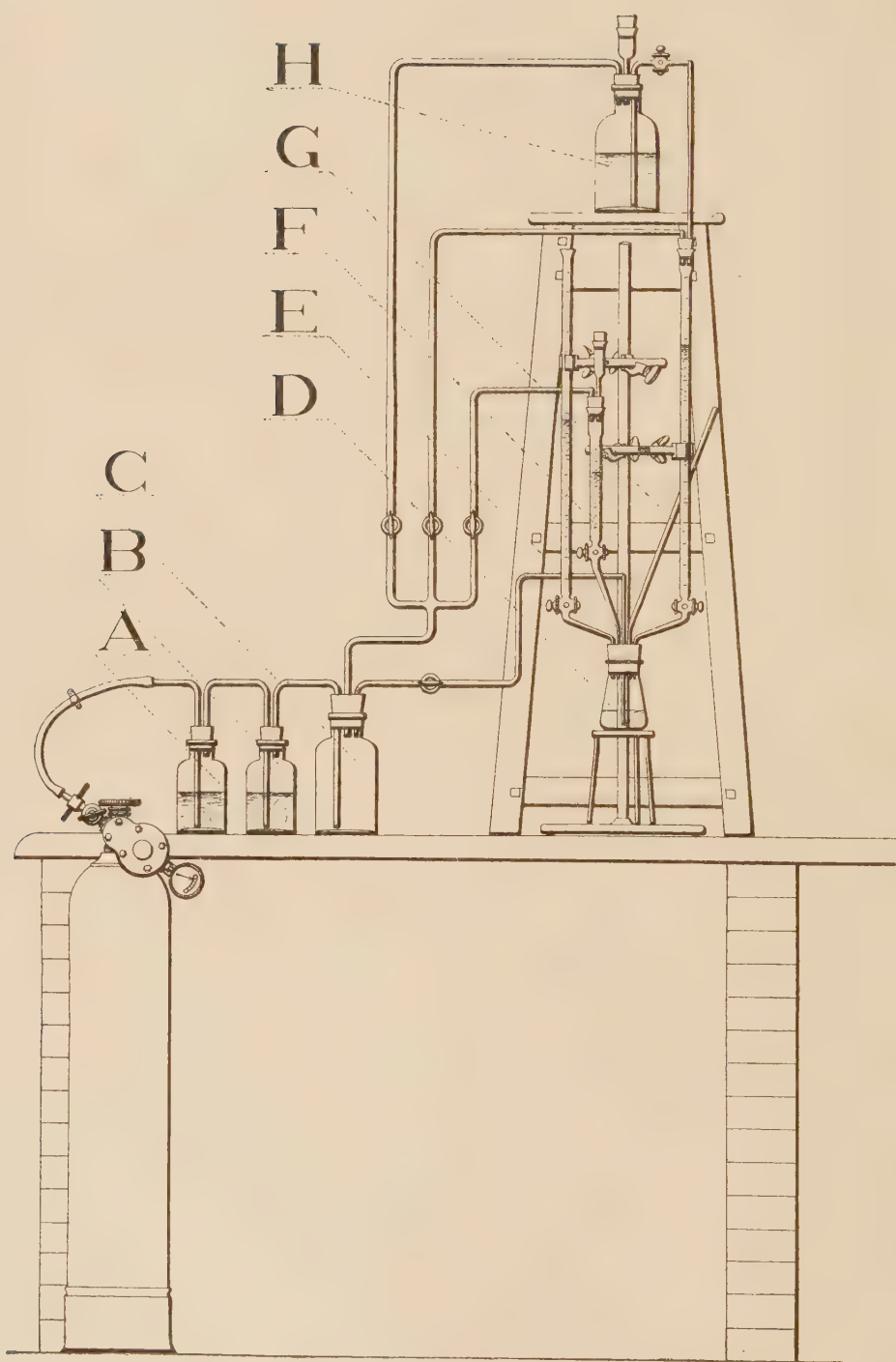


FIGURE II

2° Méthode indirecte.

On ajoute, à une solution de matière colorante acidulée par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et bouillie quelques minutes pour chasser l'air, un excès de liqueur de chlorure titaneux, et fait bouillir jusqu'à ce que la coloration ne change plus.

On ajoute un indicateur et dose l'excès de chlorure titaneux par une liqueur titrée d'alun ferrique. Toutes ces opérations sont faites dans une atmosphère de gaz carbonique.

Comme indicateur, nous avons d'abord essayé le sulfo-cyanate d'ammonium, mais le virage n'est pas très net, car lorsque les produits de réduction sont jaunâtres, ce qui est le cas général, il est difficile de saisir le point exact où cette couleur jaunâtre tire sur le brun.

BADER (74) a employé, à la place d'une solution d'alun ferrique, une solution de bleu méthylène titrée par rapport au chlorure titaneux.

Nous avons préféré employer, comme indicateur, une solution de bleu méthylène à 1 0/00, décolorée par le chlorure titaneux en présence de tartrate de sodium. Au moment de doser l'excès de chlorure titaneux, on ajoute 0,5 à 1 cmc de cette solution ; le virage est très net, les résultats sont constants.

Cette méthode est assez rapide, et nous a permis d'effectuer sans difficulté 8 à 12 dosages à l'heure, suivant la vitesse de réduction de la matière colorante.

Nous avons constaté, à l'usage, que la méthode indi-

(74) BADER, *Thèse* à l'Université de Lausanne (1917).

recte est préférable à la méthode directe, et si nous avons employé celle-ci pour quelques essais, nous l'avons vite abandonnée ; elle donne, en effet, des résultats moins précis, à cause de la coloration des produits de réduction des matières colorantes dont les solutions ont subi un chauffage prolongé, en présence de sels, résultant de l'opération de teinture.

CHAPITRE III

Action des électrolytes sur les solutions de colorants substantifs à froid et à l'ébullition

D'après les considérations que nous avons exposées au début de ce travail, l'action des électrolytes sur les solutions de colorants substantifs se traduit par un déplacement de l'équilibre qui existe, pour une température et une concentration déterminées, entre les molécules simples plus ou moins ionisées et les molécules polymérisées. Ce déplacement a lieu dans le sens de l'augmentation de la polymérisation et celle-ci peut devenir suffisamment intense pour que les particules polymérisées se soudent les unes aux autres en déterminant une floculation.

Nous avons signalé que l'explication la plus vraisemblable de ce phénomène, présentée par BILTZ, consistait à admettre que la présence de l'électrolyte, constitué en général par un sel de sodium fortement ionisé, déterminait une diminution correspondante de l'ionisation du sel de sodium constituant la matière colorante et, par conséquent, une augmentation du nombre de molécules simples non ionisées et, par conséquent aussi, déterminait une augmentation de ces molécules polymérisées.

Nous avons également mentionné l'observation de DUCLAUX, à savoir que la présence des électrolytes, aug-

mentant la pression osmotique externe, favorisait, de ce fait, l'agglomération des micelles de colorants.

Comment s'effectue la polymérisation des molécules de colorants substantifs ? L'on n'a, évidemment, que peu de lumière sur ce sujet. Peut-être se produit-elle par l'azote du groupement azoïque, d'après le processus :



avec 2 groupes azo par molécule, on peut évidemment envisager le groupement d'un très grand nombre de molécules. Cette manière de voir n'est qu'une hypothèse que rien, jusqu'à présent, n'est venu confirmer.

I. — *Action de précipitation comparée, à la température ordinaire, de 3 sels de sodium différents : chlorure, acétate, sulfate.*

Dans la pratique courante, la teinture du coton et autres fibres végétales, par les colorants substantifs, se fait toujours avec addition d'électrolytes, généralement du sulfate de soude et du carbonate de sodium, dans la proportion de 20 à 40 % du poids de la fibre.

Il est évident, *a priori*, que les sels employés ont une action soit sur la fibre, soit sur la solution de matière colorante, soit sur les deux à la fois.

Nous nous sommes occupés, dans un chapitre précédent, de l'action sur la fibre, nous allons nous occuper ici de l'action des sels sur les solutions de matières colorantes.

Mode opératoire de la précipitation. — Nous avons fait

des essais avec des solutions de rouge congo à 1 0/00 et de benzoazurine G pure à 2 0/00. 50 cmc d'une telle solution sont additionnés de la quantité de sel en solution concentrée, calculée pour la concentration saline finale, et complétés à 100 cmc dans un ballon jaugé. La précipitation commence presque immédiatement, mais se prolonge pendant plusieurs jours.

Les essais furent centrifugés 10 minutes à 3.000 tours-minute ; la matière colorante précipitée étant ainsi rassemblée au fond du tube de centrifugation, nous décançons le liquide clair. Il est arrivé que des solutions précipitèrent encore notablement après la centrifugation, auquel cas nous les centrifugions à nouveau.

Nous déterminions la concentration de la matière colorante restant en solution par dosage au moyen du chlorure titaneux.

TABLEAU IV
Benzoazurine G en solution à 1 ‰.

NATURE DU SEL	CONCENTRATION en sel	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Témoin sans sel.....	0	1	0
Chlorure de sodium	0,3 N	0,99	0,01
	0,5 N	0,78	0,22
	0,7 N	0,24	0,76
	N	0,09	0,91
	1,5 N	0,055	0,945
	2 N	0,06	0,94
Acétate de sodium.....	0,3 N	0,96	0,04
	0,5 N	0,44	0,56
	0,7 N	0,08	0,92
	N	0,05	0,95
Sulfate de sodium.....	0,5 N	0,97	0,03
	0,7 N	0,77	0,23
	N	0,19	0,81

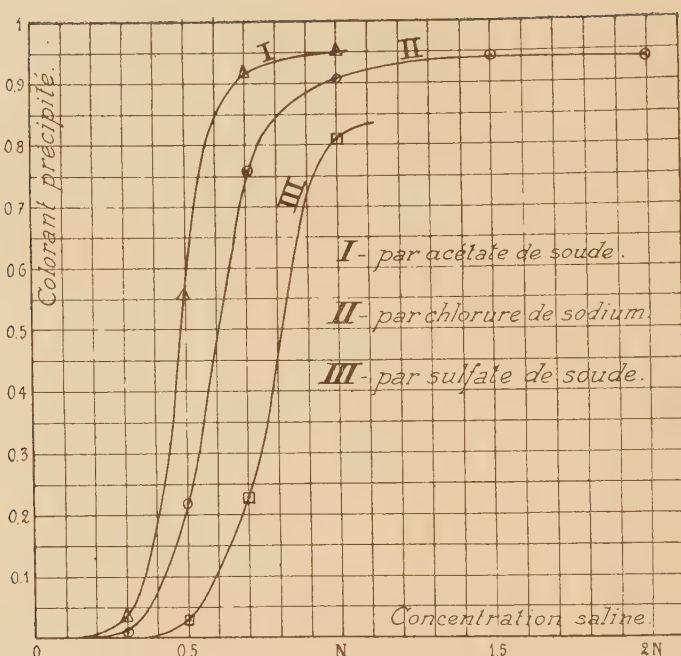


FIGURE III

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau IV pour la benzoazurine G et le tableau V pour le rouge congo.

Les figures III et IV montrent la quantité de colorant précipité en fonction de la concentration en sel, respectivement pour la benzoazurine G et le rouge congo.

De l'examen des tableaux IV et V et des figures III et IV, on peut conclure :

1° Au point de vue du pouvoir précipitant, à normalité égale, c'est l'acétate de soude qui possède le pouvoir précipitant le plus énergique, puis vient le chlorure et enfin le sulfate.

TABLEAU V
Rouge Congo en solution à 0,5‰.

NATURE DU SEL	CONCENTRATION saline	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Chlorure de sodium	0,5 N	1	0
	0,7 N	1	0
	1 N	0,925	0,075
	1,5 N	0,78	0,22
	2 N	0,61	0,39
Acétate de sodium.....	0	1	0
	0,5 N	1	0
	0,7 N	0,98	0,02
	1 N	0,93	0,07
	1,5 N	0,32	0,68
	2 N	0,13	0,87
Sulfate de sodium.....	0	1	0
	0,5 N	1	0
	0,7 N	1	0
	1 N	1	0
	1,5 N	1	0
	2 N	0,98	0,02

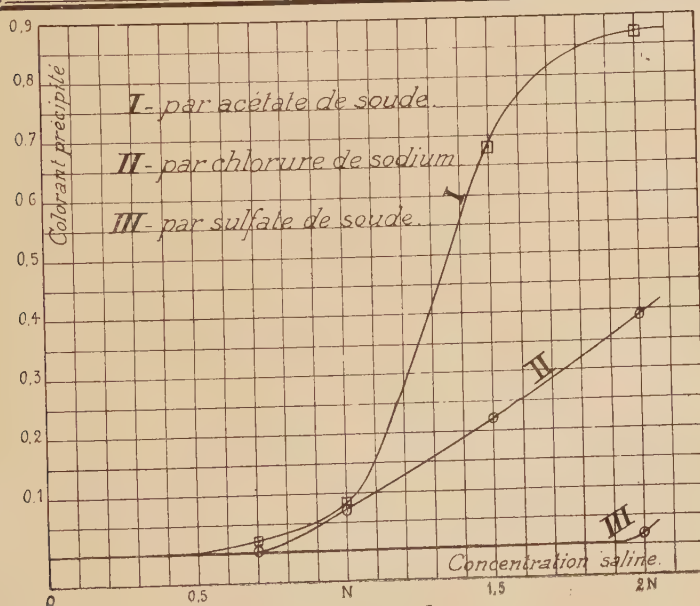


FIGURE IV

2° L'inactivité du sulfate de soude, en particulier, vis-à-vis des solutions de rouge congo est remarquable. Ceci n'est pas en accord avec la théorie de BILTZ. D'ailleurs, d'après cet auteur, un sel doit forcément avoir une action précipitante d'autant plus accusée que son coefficient de dissociation électrolytique est plus grand. Avec une telle théorie, ce serait le chlorure de sodium qui donnerait la précipitation maximum, puis viendrait le sulfate de soude et l'acétate de soude, ce qui n'est pas vérifié par nos expériences.

II. — *Action précipitante à la température ordinaire du carbonate de soude employé seul ou en mélange avec d'autres électrolytes.*

Le carbonate de soude étant ajouté fréquemment dans les bains de teinture de coton, seul, ou en mélange avec d'autres électrolytes, il était intéressant d'étudier son action. Certains chimistes lui attribuent une influence peptisante. D'après nos essais, il ne paraît pas jouir d'une telle propriété sur les solutions de colorants. Son pouvoir de précipitation est plus grand que celui du sulfate de soude tout en étant légèrement inférieur à celui du chlorure de sodium. Ces résultats s'ajoutent à ceux précédemment obtenus pour contredire la théorie de BILTZ, car le carbonate de soude a un coefficient de dissociation électrolytique faible.

BOUTARIC et M^{lle} PERREAU (75) ont remarqué que certains sels, ajoutés en petites quantités à des sols, les protègent vis-à-vis d'autres sels. Parmi ces électrolytes

(75) BOUTARIC et M^{lle} G. PERREAU, *Comp. Rend.*, t. 186, p. 692 (1928).

TABLEAU VI

NATURE et concentra- tion de la matière colorante	NATURE et concentration des sels	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de TiCl_3 N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 0,0015 N ; 4,044 °/°	0	cm ³ 20	cm ³ 12,9	1	0
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 2, 5 N	20	7,75	0,60	0,40
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 0,01 N	20	11,5	0,89	0,11
	$\text{SO}^3 \text{Na}^2$ 2 N				
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 0,01 N	40	12	0,465	0,535
	Na Cl 2 N				
Bleu diamine 2 B 0,0015 N 1,374 °	0	20	11,1	1	0
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 1,5 N	20	4,15	0,374	0,626
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 0,01 N	40	8,15	0,367	0,633
Chrysophénine 0,0015 N 1,02 °/°	$\text{SO}^4 \text{Na}^2$ 2 N				
	0	20	16,05	1	0
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 0,3 N	40	2,25	0,07	0,93
	$\text{CO}^3 \text{Na}^2$ 0,01 N	40	2,05	0,064	0,936
	$\text{SO}^4 \text{Na}^2$ 0,5 N				

protecteurs se trouvent des sels à réaction alcaline et, en particulier, le carbonate de soude qui diminue l'action d'électrolytes à acides forts et bases fortes.

En assimilant les solutions de matières colorantes substantives à des solutions colloïdales, nous avons voulu nous rendre compte si de faibles quantités de carbonate de soude pouvaient avoir une action protectrice vis-à-vis des sels dont nous venons d'étudier le pouvoir précipitant.

D'après les résultats obtenus (tableau VI), nous ne pouvons pas nous prononcer pour une protection, car si la

quantité précipitée est un peu plus faible avec le rouge congo et le chlorure de sodium, elle est nettement plus forte dans tous les autres essais.

Nous verrons, un peu plus loin, les résultats obtenus, avec les mêmes concentrations de ces trois matières colorantes et avec les sels purs. Ils nous permettent de tirer les conclusions ci-dessus.

Dans ces essais, nous avons employé des matières colorantes très différentes, en solutions de mêmes concentrations moléculaires, autant que le permettait la pureté des produits dont nous disposions.

III. — *Influence de l'addition de soude caustique aux électrolytes précipitant (à la température ordinaire).*

M. Marcel BADER dans sa thèse de doctorat dit : (76)

« Les noyaux micellaires qui se trouvent dans la solution sont chargés négativement ; l'adjonction d'ions OH stabilise donc en tous cas la solution et peut même produire une dislocation des micelles (voir travaux de M. PERRIN). M. BILTZ a pu en réalité observer semblable influence des ions OH. Elle ne va pas à l'infini, bien entendu, puisque la concentration d'ions Na qu'on introduit simultanément peut, à un moment donné, venir s'y opposer. »

Nous avons voulu vérifier si l'addition de soude aux électrolytes précipitant diminuerait leur action.

Nous avons préparé des solutions de rouge congo

(76) Marcel BADER, *Le problème théorique de la teinture*, thèse, Lausanne, 1917, p. 79.

0,003 N (2 gr. 088 0/00) et des solutions de bleu diamine 2 B, O, 003 N également (2 gr. 748 0/00).

A de telles solutions, nous avons ajouté des quantités de soude caustique variables sous forme de solution normale. Nous avons laissé évoluer ces solutions pendant 16 heures. Au bout de ce temps, nous avons prélevé un certain volume de ces solutions, tel qu'après avoir ajouté un sel sous forme de solution 5 N, nous obtînmes, en complétant le volume avec de l'eau distillée, 100 cmc de solution 0,0015 N (moitié de la concentration de la solution de matière colorante initiale).

Après huit jours de précipitation, nous avons centrifugé les solutions, puis nous avons déterminé la concentration en colorant du liquide clair par dosage au moyen d'une liqueur de chlorure titaneux, comme nous l'avons fait précédemment.

La concentration de la soude se trouvant dans la solution finale est indiquée dans une des colonnes du tableau VII où sont inscrits les résultats obtenus.

L'on voit, d'après ces résultats et ceux que nous allons voir au quatrième paragraphe, que la soude n'a pas plus de pouvoir dispersant que le carbonate de sodium. On obtient une précipitation un peu plus forte en présence de soude, ce qui correspond à l'augmentation de la concentration totale en électrolytes de la solution.

IV. — *Action des électrolytes à froid et à chaud, sur des matières colorantes substantives à vitesses de diffusion variables.*

Il semblerait logique d'admettre que les matières colorantes substantives diffusant le plus rapidement, donc

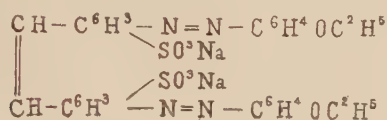
TABLEAU VII

NATURE et concentra- tion de la solution de colorant	NATURE et concentration des électrolytes	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 1,044 ‰ 0,0015 N		cm ³ 40	25,15	1	0
	SO ⁴ Na ² 2 N	40	24,9	0,99	0,01
	SO ⁴ Na ² 2 N Na OH 0,01 N	40	23,75	0,945	0,055
	SO ⁴ Na ² 2 N Na OH 0,05 N	40	22,3	0,89	0,11
	Na Cl 2 N	60	20,05	0,53	0,47
	Na Cl 2 N Na OH 0,01 N	60	18,8	0,50	0,50
	Na Cl 2 N Na OH 0,05 N	60	18,4	0,487	0,513
	Acétate de Na 1,5 N	60	25,25	0,67	0,33
	Acétate 1,5 N Na OH 0,01 N	60	26,7	0,71	0,29
	Acétate 1,5 N Na OH 0,05 N	60	26,1	0,694	0,306
Bleu diamine 2 B, 1,374 ‰ 0,0015 N		40	21,6	1	0
	SO ⁴ Na ² 1,5 N	60	18,3	0,564	0,436
	SO ⁴ Na ² 1,5 N Na OH 0,01 N	60	17,6	0,543	0,457
	SO ⁴ Na ² 1,5 N Na OH 0,05 N	60	16,7	0,515	0,485
	Na Cl 1,5 N	60	10,55	0,325	0,675
	Na Cl 1,5 N Na OH 0,01 N	60	10,3	0,317	0,683
	Na Cl 1,5 N Na OH 0,05 N	60	9,85	0,303	0,697
	Acétate de Na N	60	14,15	0,437	0,563
	Acétate N Na OH 0,01 N	60	13,55	0,418	0,582
	Acétate N Na OH 0,05 N	60	13,25	0,408	0,592

ayant des particules plus petites, soient les moins sensibles à l'action des électrolytes. L'expérience nous a montré qu'il n'en était rien.

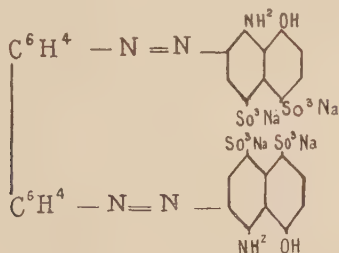
Nous avons, à cette occasion, vérifié que l'action de la température exerçait une action de dépolymérisation notable. Ce fait est important au point de vue de la teinture pratiquée au bouillon ; nous y reviendrons à propos de la teinture du coton à froid.

Nous avons fait diffuser des matières colorantes substantives de leurs solutions dans une gelée de gélatine à 5 %. Parmi ces colorants, nous en avons choisi trois pour étudier l'action des électrolytes : la chrysophénine, poids moléculaire 680,

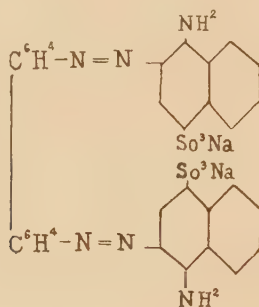


qui diffuse très rapidement pour une matière colorante substantive ;

le bleu diamine 2 B, poids moléculaire 916,



qui a une vitesse de diffusion moyenne ;
le rouge congo, poids moléculaire 696



qui ne diffuse pas sensiblement.

Nous possédions le rouge congo et le bleu diamine 2 B à l'état pur. La chrysophénine étant à l'état de produit commercial, nous l'avons purifiée par extraction à l'alcool dans un shoxlet, l'alcool ne dissolvant pas le sulfate de soude et le chlorure de sodium.

Pour étudier comparativement la précipitation, nous avons préparé des solutions équimoléculaires de ces colorants, 0,003 molécule grammes par litre ; soit 2,088 0/00 pour le rouge congo, 2,748 0/00 pour le bleu diamine 2 B et 2,04 0/00 pour la chrysophénine.

Pour la précipitation, nous avons pris 50 cmc de ces solutions auxquelles nous avons ajouté le sel à l'état de solution très concentrée (5 N) et nous complétons le volume à 100 cmc. La concentration de la solution finale en matière colorante était donc 0,0015 N.

Nous avons effectué des essais à température ordinaire et à chaud à 100°.

D'une manière générale, la précipitation est bien moins importante à chaud qu'à température ordinaire, ce qui

TABLEAU VIII

Précipitation par le chlorure de sodium à température ordinaire.

NATURE de la matière colorante	CONCEN- TRATION de la solution en Na Cl	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 0,0015 N ; 1044 °/°	0	20	12,6	1	0
	0,5 N	20	12,6	1	0
	0,7 N	20	12,5	0,992	0,008
	N	20	12,25	0,972	0,028
	1,5 N	20	10,25	0,81	0,19
	2 N	20	5	0,397	0,603
	2,5 N	20	1	0,08	0,92
Bleu diamine 2 B 0,0015 N ; 1,374 °/°	0 N	20	11,05	1	0
	0,5 N	20	10,85	0,982	0,018
	0,7 N	20	7,5	0,678	0,322
	N	20	5,15	0,466	0,534
	1,5 N	20	3,65	0,33	0,67
	2 N	40	5,1	0,231	0,769
	2,5 N	40	4,5	0,204	0,796
Chrysophénine 0,0015 N ; 4,02 °/°	0	20	17,6	1	0
	0,1 N	20	5	0,284	0,714
	0,2 N	40	2,7	0,077	0,923
	0,3 N	40	1,9	0,054	0,946
	0,5 N	20	0,4	0,0227	0,9773
	0,7 N	20	0,3	0,017	0,983
	N	20	0,25	0,0142	0,986

montre que la tendance à l'agglomération des particules diminue lorsque la température augmente. La dispersion est plus grande à chaud qu'à froid.

TABLEAU IX

Précipitation par le chlorure de sodium à 100°.

NATURE* et concentration de la matière colorante	CONCEN- TRATION de la solution en Na Cl	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de TiCl ³ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total	
Rouge Congo 0,0015 N 1,044 ‰	{		cm ³	cm ³		
		0	20	11,3	1	0
		0,5 N	20	11,2	0,991	0,009
		N	20	11,1	0,982	0,018
		2 N	40	16,5	0,73	0,27
	2,5 N	40	14,9	0,66	0,34	
Bleu diamine 2B 0,0015 N 1,374 ‰	{	0	20	10,55	1	0
		0,5 N	20	10,2	0,97	0,03
		N	20	10,05	0,95	0,05
		2,5 N	40	12,3	0,583	0,417
Chrysophénine 0,0015 N 1,02 ‰	{	0	20	17,3	1	0
		0,3 N	20	16,5	0,955	0,045
		0,5 N	20	14,05	0,81	0,19
		0,7 N	40	17,2	0,497	0,503
		0,8 N	40	8,55	0,247	0,753
		N	20	3,45	0,20	0,80

Nous avons dosé la matière colorante se trouvant dans le liquide clair, après séparation du précipité. Nous avons effectué cette séparation deux semaines après avoir additionné le sel à la solution colorante. Après quatre

jours, la précipitation n'était pas terminée et il se formait un nouveau dépôt de matière colorante. Après quatorze jours, les solutions ne précipitaient plus sensiblement.

TABLEAU X
Précipitation par le sulfate de soude à température ordinaire.

NATURE et concentration de la matière colorante	CONCENTRATION de la solution en $\text{SO}^4 \text{Na}^2$	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de Ti Cl_3 N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 0,0015 N 1,044 ‰	0	cm ³ 20	cm ³ 12,9	1	0
	N	20	12,9	1	0
	1,5 N	20	12,9	1	0
	2 N	20	12,7	0,985	0,015
	2,5 N	20	12,05	0,935	0,065
Bleu diamine 2 B 0,0015 N ; 1,374 ‰	0	20	11,1	1	0
	0,7 N	20	10,7	0,965	0,035
	N	20	7,35	0,662	0,338
	1,5 N	20	4,9	0,44	0,56
	2 N	40	8,4	0,378	0,622
Chrysophénine 0,0015 N ; 1,02 ‰	0	20	16,05	1	0
	0,1 N	20	3,65	0,228	0,772
	0,2 N	30	3,25	0,135	0,865
	0,3 N	40	2,8	0,087	0,913
	0,4 N	40	2,7	0,084	0,916
	0,5 N	40	2,6	0,081	0,919

Les essais à froid ont été centrifugés 10 minutes, et il suffit de décanter, le précipité adhérent bien au fond des tubes. Nous ne pouvons pas opérer de même envers les essais à 100°, car, pendant la centrifugation, la température baissait très fortement et la matière colorante précipitait au fur et à mesure du refroidissement. Nous avons filtré les solutions sur de la laine de verre. En employant, sur un entonnoir ordinaire, un tampon suffi-

samment serré, le précipité, qui est en assez gros granules, ne passe pas. Il faut opérer vite pour que l'évaporation et la baisse de température soient négligeables.

Comme électrolytes nous avons employé :

Le chlorure de sodium (tableaux VIII et IX, figure V) ;

Le sulfate de sodium (tableaux X et XI, figure VI) ;

L'acétate de sodium (tableaux XII et XIII, figure VII).

Nous avons trouvé, comme précédemment, que ces sels ont des actions différentes. C'est l'acétate de soude qui a le plus grand pouvoir de précipitation ; puis vient le chlorure de sodium et enfin le sulfate de soude qui est un faible agent de précipitation. Ces différences existent dans le même sens à chaud comme à température ordinaire.

TABLEAU XI
Précipitation par le sulfate de soude à 100°

NATURE et concentration de la matière colorante	CONCENTRATION de la solution en $\text{SO}_4 \text{Na}^2$	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de TiCl_3 N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo	0	cm ³ 20	cm ³ 11,95	1	0
0,0015 N	N	20	11,85	0,99	0,01
1,041 ‰	1,5 N	20	11,45	0,96	0,04
	2 N	20	10,6	0,89	0,11
	2,5 N	20	10,65	0,892	0,108
Bleu diamine 2 B	0	40	20,45	1	0
0,0015 N	N	40	20,1	0,984	0,016
1,374 ‰	1,5 N	40	19,35	0,945	0,055
	2 N	40	17,65	0,865	0,135
	2,5 N	40	14,7	0,72	0,28
Chrysophénine	0	20	15,8	1	0
0,0015 N	0,3 N	20	15,8	1	0
1,02 ‰	0,5 N	20	15,4	0,975	0,025
	0,7 N	40	26,8	0,85	0,15
	N	40	13,3	0,42	0,58

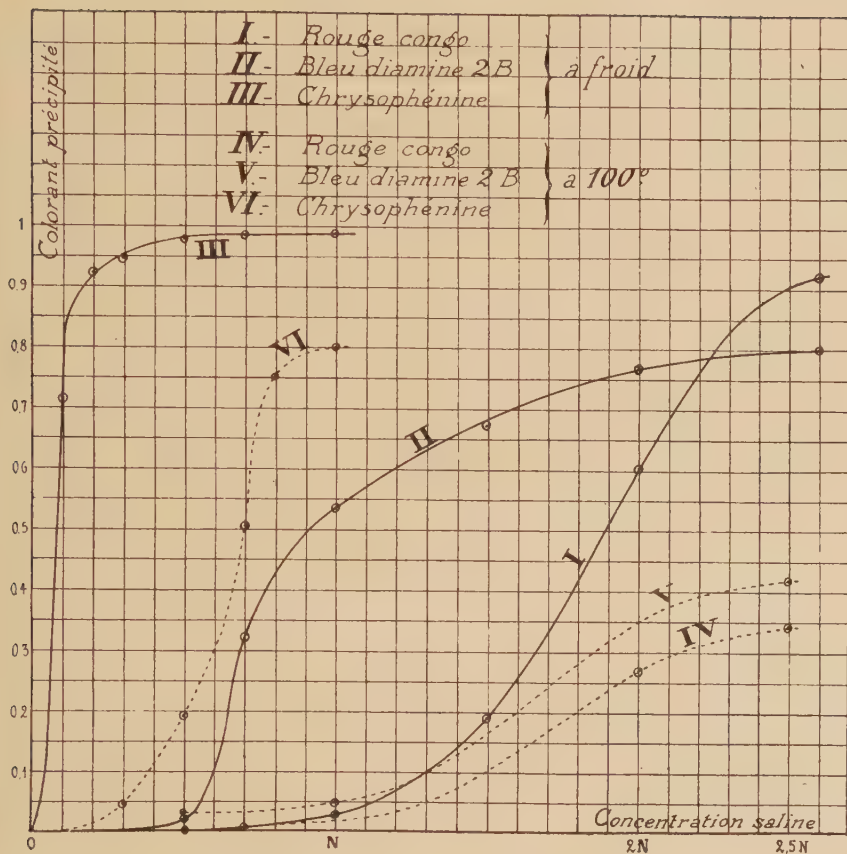


FIGURE V

La chrysophénine est très sensible à l'action des électrolytes, le bleu diamine l'est moins et le rouge congo très peu. Il ne faut pas rapprocher cette sensibilité de la vitesse de diffusion dans la gelée de gélatine, car la benzopurpurine 4 B (copulation du tétrazo, de tolidine avec deux molécules de naphthionate de soude), très voi-

sine du rouge congo, et qui, comme ce dernier, ne diffuse pas sensiblement, donne des solutions très sensibles aux électrolytes.

TABLEAU XII

Précipitation par l'acétate de soude à température ordinaire.

NATURE et concentration de la matière colorante	CONCENTRATION de la solution en acétate de soude	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de $TiCl_3$ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 0,0015 N 1,044 ‰	0	cm ³ 20	cm ³ 12,9	1	0
	0,7 N	20	12,85	0,995	0,005
	N	20	11,6	0,90	0,10
	1,5 N	20	8,4	0,65	0,35
	2 N	40	5,85	0,227	0,773
Bleu diamine 2 B 0,0015 N 1,374 ‰	0	20	11,4	1	0
	0,5 N	20	9,5	0,856	0,144
	0,7 N	20	5,2	0,47	0,53
	N	40	7,3	0,329	0,671
	1,5 N	40	5,9	0,266	0,734
Chrysophénine 0,0015 N 1,02 ‰	0	20	16,05	1	0
	0,1 N	30	5,65	0,234	0,766
	0,2 N	20	1,9	0,118	0,882
	0,3 N	40	2,35	0,073	0,927
	0,4 N	40	2,25	0,07	0,93

L'action des sels tient donc à la nature propre de la matière colorante.

Les résultats que nous venons d'établir sont en accord avec ceux trouvés pour le rouge congo à une concentration plus faible, et pour la benzoazurine G que nous avons exposés dans le premier paragraphe de ce chapitre.

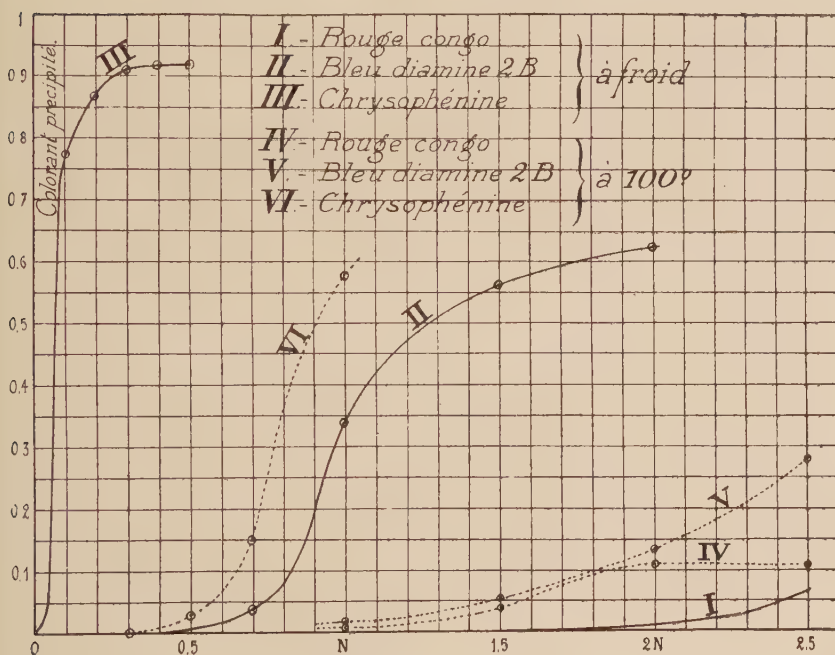


FIGURE VI

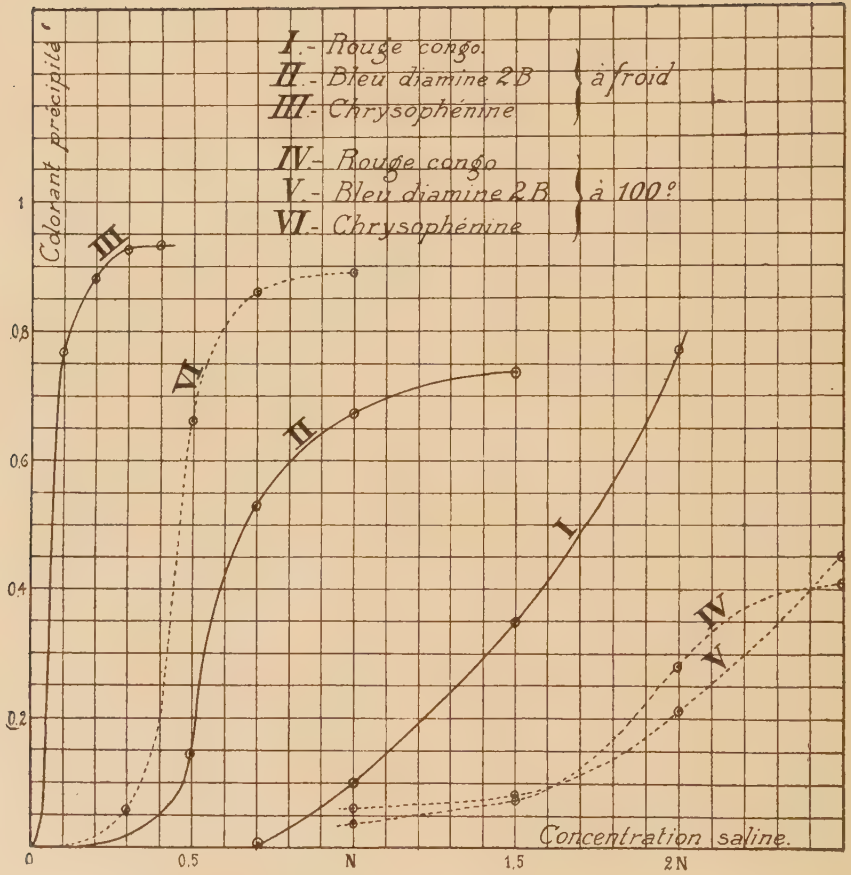


FIGURE VII

TABLEAU XIII

Précipitation par l'acétate de soude à 100°.

NATURE et concentration de la matière colorante	CONCENTRATION de la solution en sel	VOLUME de solution utilisé dans le dosage	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non précipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
Rouge Congo 0,0015 N 1,044 ‰	0	cm ³ 20	cm ³ 11,95	1	0
	N	20	11,5	0,963	0,037
	1,5 N	20	11,05	0,925	0,075
	2 N	20	8,6	0,72	0,28
	2,5 N	20	7,05	0,59	0,41
Blen diamine 2 B 0,0015 N 1,374 ‰	0	40	20,45	1	0
	N	40	19,2	0,94	0,06
	1,5 N	40	18,85	0,92	0,08
	2 N	40	16,2	0,79	0,21
	2,5 N	40	10,9	0,545	0,455
Chrysophénine 0,0015 N 1,02 ‰	0	20	15,8	1	0
	0,3 N	20	14,85	0,94	0,06
	0,5 N	40	10,7	0,34	0,66
	0,7 N	40	4,5	0,142	0,858
	N	80	6,95	0,11	0,89

CHAPITRE IV

Influence de l'addition progressive des électrolytes au cours de la teinture du coton.

Influence de la nature de l'eau de rinçage.

I. — Influence de la concentration en électrolyte dans le cas du chlorure de sodium. Influence de la nature de l'eau de rinçage.

Nous nous sommes proposé d'étudier la variation des quantités de colorants fixés sur fibre, en fonction de la concentration du bain de teinture en électrolyte.

Par quelques essais, nous avons pu nous rendre compte que, dans la teinture avec addition d'électrolyte, pour épuiser le bain au maximum, il est nécessaire d'ajouter le sel progressivement, par petites portions, au cours de la teinture. Si l'on ne prend pas cette précaution, dès que l'on dépasse des concentrations environ N/10, il se produit, par addition massive d'électrolyte, une floculation partielle de la matière colorante, et cette partie précipitée ne se fixe pas ou tout au moins très lentement. On la retrouve après teinture dans les eaux-mères, d'où on peut la séparer par centrifugation.

Par des essais comparatifs faits avec les mêmes concentrations de chlorure de sodium, où, dans les uns, nous ajoutions le sel en une seule dose massive et où, dans d'autres, nous le versions progressivement au cours de la teinture, les premiers échantillons étaient très nettement moins foncés que ceux teints d'après le deuxième procédé, surtout dans de fortes concentrations en chlorure de sodium.

Pour déterminer la portion fixée, nous avons dosé par le chlorure titaneux la matière colorante non fixée qui comprend :

1° La matière colorante restant en solution dans le bain résiduaire de teinture ;

2° La matière colorante solubilisée par lavage des flottes après teinture.

a) *Teinture par benzoazurine G.* — Nous avons teint du coton à 2 % avec la benzoazurine G, dans un bain de vingt volumes. Le chlorure de sodium était ajouté à l'état de solution dans l'eau distillée, solution dont le volume était, dans tous les cas, 60 cmc, le liquide ainsi apporté au cours de la teinture compensant l'évaporation.

La durée de l'opération était d'une heure, la température de l'eau du bain - marie comprise entre 85 et 90°. Les eaux de lavage des flottes après teinture, une fois concentrées par évaporation, ont été ajoutées aux eaux-mères correspondantes.

En rinçant les flottes teintées à l'eau du Rhône ou à l'eau distillée, on enlève des quantités variables de colorant.

Pour la benzoazurine G principalement, en rinçant à l'eau du Rhône, les quantités de colorant restant sur fibre

sont notablement plus élevées qu'en rinçant à l'eau distillée, quelle que soit la concentration en chlorure de sodium du bain de teinture (tableau XIV, figure VIII). Il est probable que la faible quantité de sels se trouvant dans l'eau ordinaire suffit à empêcher la dispersion de certaines particules de matière colorante mal fixées, lesquelles sont dissoutes par l'eau distillée. Il faut noter que certains colorants substantifs fixés sur coton, bien que ne dégorgeant pas à l'eau, sont si mal fixés que l'on peut décolorer presque complètement la fibre teintée par épuisement à chaud avec l'eau distillée dans un shoxlet ; nous citerons comme exemple le bleu diamine 2 B.

TABLEAU XIV

POIDS des flottes		VOLUME de solution de Benzoazurine G à 1‰	CONCENTRATION du bain en Na Cl	VOLUME de solution N/20 de Ti Cl ₃ utilisé dans le dosage direct	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
Flottes lavées après teinture avec de l'eau distillée	gr.	cm ³		cm ³		
	4,992	100	0	3,9	0,71	0,29
	4,724	95	0,1 N	2,7	0,528	0,472
	5,169	103	0,2 N	2,52	0,454	0,546
	5,341	107	0,3 N	2,22	0,383	0,617
	4,857	97	0,4 N	1,45	0,278	0,722
	4,796	96	0,5 N	1,35	0,26	0,740
	5,238	105	0,6 N	1,55	0,275	0,725
	4,811	96	0,8 N	1,47	0,284	0,716
Flottes lavées après teinture avec l'eau du Rhône						
	4,493	90	0	2,76	0,567	0,433
	4,682	93	0,1 N	1,61	0,32	0,68
	5,108	102	0,2 N	1,32	0,24	0,76
	5,190	104	0,3 N	0,95	0,17	0,83
	4,994	100	0,4 N	0,76	0,141	0,859
	5,322	106	0,5 N	0,67	0,118	0,882
	4,905	98	0,6 N	0,7	0,132	0,868
	5,079	102	0,8 N	0,58	0,106	0,894

Au point de vue de la couleur, au plus la concentration en sel est forte, au plus la nuance tire sur le rouge ; ceci se remarque très fortement principalement sur les flottes rincées avec l'eau du Rhône, ce qui montre que ce sont les particules les plus rouges qui sont entraînées au lavage par l'eau distillée.

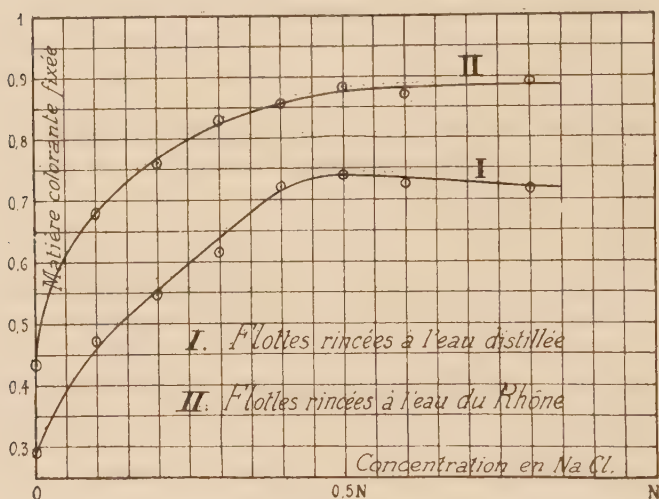


FIGURE VIII

Ceci est en plein accord avec les observations de Justin MUELLER (77), de HALLER (78) et de RUGGLI et FISCHLI (79). D'après ces auteurs, les grosses particules, dans certains colorants bleu-violet, émettent des rayons de longueurs d'ondes plus faibles que les petites particules. Les

(77) Justin MUELLER, *Revue génér. des Mat. Col.*, t. 11, p. 262 (1903).

(78) HALLER, *Koll. Zeits.*, t. 29, p. 95 (1921) ; t. 30, p. 249 (1922).

(79) RUGGLI et FISCHLI, *Helv. Chim. Acta*, t. 7, p. 1013 (1924).

TABLEAU XV

POIDS des flottes	VOLUME de solution de rouge congo à 0,5 ‰	CONCENTRATION du bain en Na Cl	VOLUME de solution de $\text{TiCl}_3 \text{ N}/40$ utilisé dans le dosage indirect	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total	
Flottes lavées après teinture à l'eau distillée	gr.	cm ³		cm ³		
	5,125	102,5	0	7,5	0,565	0,435
	5,236	105	0,1 N	4,4	0,325	0,675
	5,293	106	0,2 N	2,85	0,21	0,79
	5,285	106	0,3 N	2,75	0,20	0,80
	5,125	102,5	0,5 N	2,25	0,17	0,83
	4,868	97	0,7 N	2,05	0,164	0,836
	5,000	100	N	2,15	0,166	0,834
5,131	103	2 N	2,9	0,216	0,784	
Flottes rincées après teinture à l'eau du Rhône	4,762	95	0	4,02	0,318	0,682
	5,114	102	0,1 N	2,51	0,188	0,812
	5,020	100	0,2 N	2,16	0,167	0,833
	5,185	104	0,3 N	2,21	0,164	0,836
	5,041	101	0,5 N	1,96	0,152	0,848
	5,115	102	0,7 N	2,21	0,168	0,832
	5,430	109	N	2,26	0,161	0,839
	5,171	103	2 N	2,91	0,218	0,782

grosses particules sont fixées fortement sur le coton, et résistent au lavage, alors que les petites, qui donnent ce ton rouge, ne sont fixées que par l'insolubilisation produite par la forte concentration saline ; elles ne résistent pas au lavage si l'on emploie de l'eau distillée.

b) *Teinture par rouge congo*. — Nous avons teint du coton à 1 % avec du rouge congo pur, dans un bain de vingt volumes.

Les résultats sont représentés par le tableau XV et par la figure IX. Le chlorure de sodium était ajouté de la

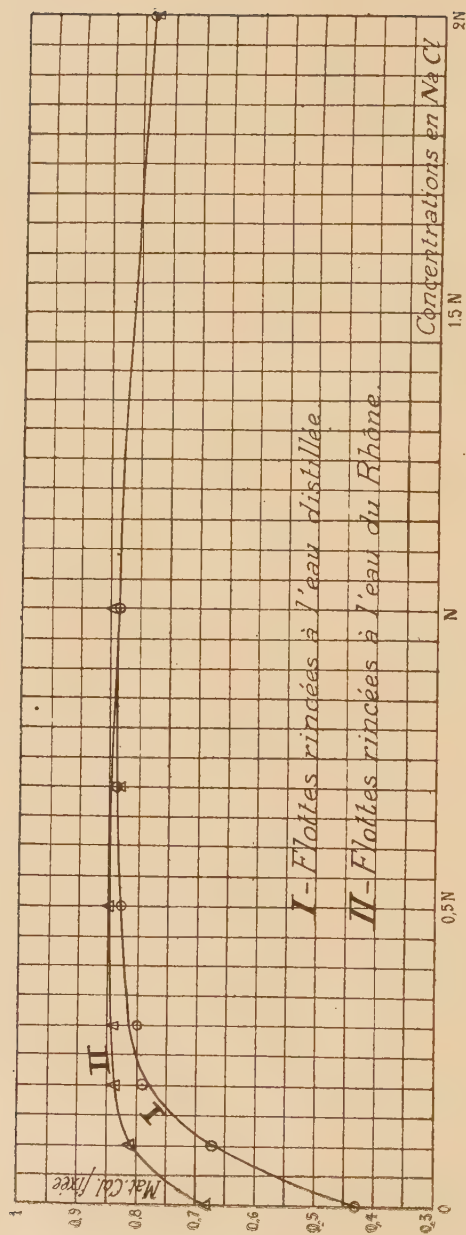


FIGURE IX

même manière que dans la teinture par la benzoazurine G.

En rinçant à l'eau distillée ou à l'eau du Rhône, nous n'avons pas retrouvé des différences aussi fortes que celles trouvées dans le cas précédent.

Lorsque l'on rince à l'eau ordinaire, la quantité de matière colorante fixée est plus forte, si la teinture a été faite sans ou avec de faibles concentrations en sel (cas pratique). Pour les fortes concentrations en chlorure de sodium, il n'y a pas de différence sensible.

Il est assez curieux de remarquer que la quantité de colorant fixé décroît lorsque l'on arrive à de très fortes concentrations salines. Ceci provient exclusivement d'un dégorgeage plus fort, car la coloration des eaux-mères décroît constamment à mesure que la concentration en chlorure de sodium croît. Il est possible d'expliquer ce phénomène en supposant que, pour d'aussi fortes concentrations salines, une partie du colorant est plaqué sur la fibre sans être fixé.

En considérant les figures VIII et IX, on voit que les meilleures teintures sont obtenues avec une concentration de chlorure de sodium 0,4 à 0,5 N pour la benzoazurine G (environ 50 % du poids de la fibre), et à partir de 0,2 N pour le rouge congo (25 % du poids de la fibre).

II. — Répartition du colorant non fixé dans la teinture du coton.

Dans le colorant non fixé, il faut considérer :

a) Le colorant restant dans les eaux-mères de teinture ;

b) Le colorant dégorgeant par lavage des flottes après teinture.

Nous avons déterminé pour deux colorants, le rouge congo et le bleu diamine 2 B, comment variait chacune de ces deux portions en fonction de la concentration saline.

Comme sel, nous avons employé le chlorure de sodium.

Nous avons teint des flottes de coton écru débouilli avec 2,088 % de rouge congo ou 2,748 % de bleu diamine 2 B pur, en opérant de la manière suivante : les échantillons introduits à 50°, la température est élevée progressivement à 100° ; pendant ce temps, nous ajoutons le sel par doses successives ; nous maintenons quelques minutes à l'ébullition, puis arrêtons le chauffage de manière à laisser descendre la température jusqu'à 40° environ. Par ce processus, nous fixons le maximum de colorant.

Après teinture, les flottes sont tordues pour en éliminer le maximum des eaux-mères. Celles-ci sont conservées, après mesure de leur volume dans une éprouvette graduée. Comme les flottes renferment encore des eaux-mères, nous les pesons et nous avons ainsi, par différence avec le poids qu'elles auraient si elles étaient sèches (poids avant teinture en admettant 8 % d'humidité), le volume des eaux-mères qu'elles renferment. Nous prenons, pour déterminer ce volume, une densité égale à celle de l'eau, en négligeant la légère augmentation provenant des sels dissous.

Par addition des volumes d'eaux-mères contenues dans la flotte et mesurées après teinture, nous avons le volume total.

Après leur pesée, les flottes retirées du bain sont lavées à l'eau du Rhône, et les eaux de lavage conservées séparément.

Nous avons dosé :

a) Le colorant contenu dans les eaux-mères recueillies après teinture. Par calcul, nous avons déterminé, au moyen du résultat obtenu, le colorant contenu dans les eaux-mères totales ;

b) Le colorant contenu dans les eaux de lavage. En retranchant de ce nombre la quantité de matière colorante provenant des eaux-mères qui étaient contenues dans la flotte, nous avons obtenu la quantité de matière colorante qui a dégorgé.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XVI et traduits par la figure X, où sont représentées, en fonction de la concentration saline, les quantités de colorants restant dans les eaux - mères, dégorgeant par lavage à l'eau du Rhône, ainsi que la somme de ces deux grandeurs.

Par l'examen de ces résultats, nous voyons que la quantité dégorgée augmente avec la concentration saline du bain de teinture, alors que la concentration des eaux-mères décroît. Ceci explique pourquoi nous avons obtenu un maximum de colorant fixé dans les essais de teinture précédents, il correspond au point où le dégorgeage augmente plus rapidement que la concentration des eaux-mères ne diminue.

III. — *Actions comparatives du chlorure de sodium, sulfate de soude et acétate de soude.*

Ces trois sels ayant des actions précipitantes très diffé-

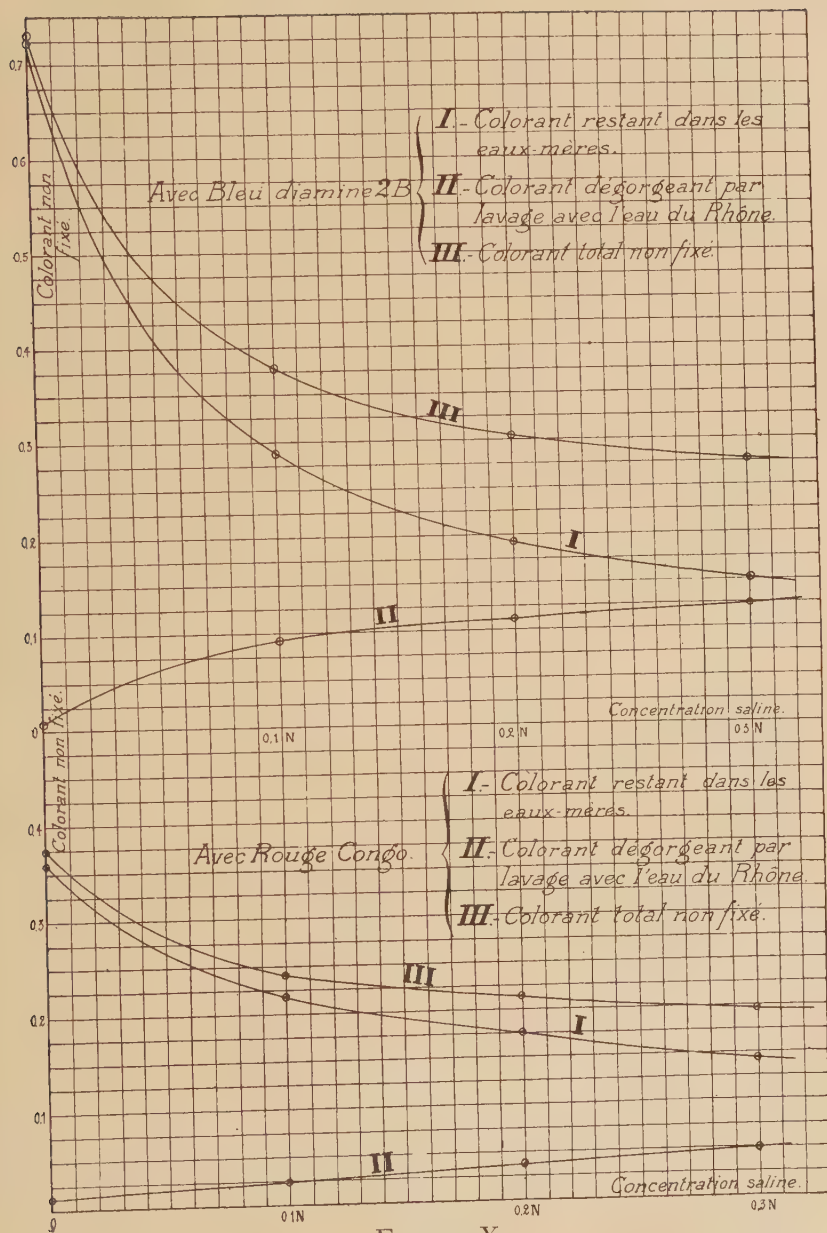


FIGURE X

rentes sur les solutions de matières colorantes substantives, nous avons voulu étudier leur influence sur la fixation du colorant sur la fibre, en les additionnant aux bains de teinture.

Afin d'éliminer les écarts dus à de légères différences dans les opérations, nous avons fait, en une seule opération de teinture, tous les essais concernant un même colorant.

Les teintures ont été commencées à 50° ; nous avons monté la température de l'eau du bain-marie jusqu'à 100° en 50 minutes environ, puis nous l'avons laissé descendre jusqu'à 50°. Le coton fixe ainsi le maximum de colorant.

Les flottes teintes sont rincées à l'eau ordinaire, jusqu'à ce qu'elles ne dégorgent plus, et les eaux de lavage sont concentrées et ajoutées aux eaux-mères de teinture.

Nous avons dosé la matière colorante non fixée sur la fibre par la méthode indirecte au chlorure titaneux et à l'alun ferrique avec bleu méthylène réduit comme indicateur.

Benzoazurine G. — Nous avons teint des flottes de coton écru débouilli pesant 5 grammes environ, avec 2 % de benzoazurine G pure ; le volume du bain étant de vingt fois le poids de la fibre, la concentration initiale en colorant était de 1 0/00.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau XVII.

Ce sont les échantillons teints en présence de sulfate de soude qui ont fixé le plus de matière colorante, puis viennent ceux teints en présence d'acétate de soude et de

chlorure de sodium. Ce qui est curieux, c'est qu'en examinant les flottes, il n'y a pas de différence sensible entre les échantillons teints avec les mêmes concentrations salines ; la nuance serait très légèrement plus foncée pour l'acétate de soude.

Dans les teintures faites en présence d'acétate, la quantité de matière colorante fixée décroît quand la concentration en sel augmente, et malgré cela la nuance est bien de plus en plus foncée de 0,05 N à 0,4 N.

TABLEAU XVII

NATURE du sel	POIDS des flottes	VOLUME de solution de benz azurine à 1 o/oo	CONCEN- TRATION saline	VOLUME de Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
	Gr. 4,325	cm ³ 86,5	0	cm ³ 15	0,65	0,35
Sulfate de soude	4,145	83	0,05 N	7	0,315	0,685
	4,600	92	0,1 N	6,9	0,28	0,72
	4,436	88,7	0,2 N	6,95	0,29	0,71
	4,990	100	0,3 N	6,9	0,26	0,74
	4,576	91,5	0,4 N	6,65	0,28	0,72
Acétate de soude	4,600	92	0,05 N	9,05	0,37	0,63
	4,870	97,5	0,1 N	9,45	0,365	0,635
	4,485	89,7	0,2 N	9,2	0,38	0,62
	4,509	90	0,3 N	9,7	0,405	0,595
	4,325	86,5	0,4 N	9,5	0,41	0,59
Chlorure de sodium	4,360	87	0,05 N	13,1	0,57	0,43
	4,722	94,5	0,1 N	11,05	0,44	0,56
	4,937	98,7	0,2 N	10,55	0,40	0,60
	4,944	99	0,3 N	11,2	0,425	0,575
	5,090	102	0,4 N	9,8	0,36	0,64

Ces comparaisons entre les chiffres donnés par dosage et la couleur des flottes de coton nous conduisent à admettre que, lorsque la teinte est plus foncée et qu'il y a moins de matière colorante fixée, la teinture est plus superficielle ; le colorant a moins pénétré la fibre. Nous avons attribué cette mauvaise pénétration à la grosseur des particules de matière colorante. Lorsque la benzo-azurine pénètre mal cela provient de ce que les particules sont trop grosses. Ceci correspond bien avec le fait que

TABLEAU XVIII

NATURE du sel	POIDS des échantillons	VOLUME de solution de rouge congo à 0,5 ‰	CONCENTRATION saline	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
	gr. 5,000	cm ³ 100	0	cm ³ 9,55	0,597	0,703
Sulfate de soude	5,700	114	0,05 N	7,9	0,214	0,786
	4,940	99	0,1 N	5,95	0,186	0,814
	4,790	96	0,2 N	5,5	0,177	0,823
	4,459	89	0,3 N	5,05	0,176	0,824
	4,554	91	0,4 N	5,05	0,172	0,828
Chlorure de sodium	4,700	94	0,05 N	6,95	0,230	0,770
	4,675	93,5	0,1 N	6,2	0,205	0,795
	4,750	95	0,2 N	6,15	0,202	0,798
	4,966	99	0,3 N	5,9	0,186	0,814
	4,365	87	0,4 N	5,1	0,182	0,818
Acétate de sodium	5,205	104	0,05 N	6,85	0,205	0,795
	5,109	102	0,1 N	6,4	0,193	0,807
	4,687	94	0,2 N	4,85	0,161	0,839
	4,790	96	0,3 N	4,65	0,150	0,850
	5,250	105	0,4 N	5,15	0,151	0,849

les teintures faites en présence de sulfate de soude, qui a de loin le plus faible pouvoir précipitant des trois sels étudiés, ont mieux pénétré que les autres.

D'autre part, la décroissance de la quantité de matière colorante fixée en présence d'acétate de soude, lorsque la concentration de ce sel augmente, s'expliquerait de la même manière, la grosseur des particules augmentant avec la concentration saline. Il faut noter que, dans aucun de ces essais, il n'y a pas de colorant précipité dans les eaux-mères.

Les différences entre les résultats des tableaux XIV et XVII, pour les essais teints en présence de chlorure de sodium, sont dues à ce que le sel a été ajouté bien plus rapidement dans les échantillons correspondant au tableau XVII que dans ceux du tableau XIV. Ceci a été nécessité par le plus grand nombre de flottes à manipuler.

Pour vérifier les chiffres de ce tableau qui, *a priori*, semblent assez curieux, nous avons exécuté une nouvelle série d'essais dans les mêmes conditions. Nous avons trouvé des résultats identiques.

Rouge congo. — Nous avons teint des flottes de coton écreu débouilli pesant environ 5 grammes, avec 1 % de rouge congo pur ; le volume du bain était de vingt fois le poids de la fibre, ce qui faisait une concentration initiale en colorant de 0,5 0/00.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XVIII.

Ici, c'est en présence d'acétate de soude que nous avons les teintures les plus foncées, puis viennent le sulfate de

soude et le chlorure de sodium. Au point de vue nuance, les flottes teintes avec une même concentration des différents sels ne présentent pas de différences sensibles entre elles.

Nous ne retrouvons pas les anomalies rencontrées dans les teintures avec la benzoazurine G. Cela provient probablement de ce que le rouge congo à cette concentration de 0,5 0/00 est moins précipité par les sels que la benzoazurine G à la concentration où elle est employée (comparaison des tableaux IV et V).

Il faut noter que les quantités de matière colorante fixée diffèrent peu et que ces différences ne correspondent pas aux pouvoirs précipitants respectifs des divers sels.

Jaune solide diamine A. — Ce colorant n'est pas un diamine, c'est un azoxique que l'on obtient par cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium avec la soude caustique.

Nous avons voulu faire des essais avec ce colorant parce qu'il est beaucoup plus soluble que la benzoazurine G ou le rouge congo et que les bains de teinture de jaune solide diamine A doivent être moins épuisés que ceux des deux diamines précédents.

Nous avons employé du coton écri débouilli analogue à celui utilisé dans les essais antérieurs, en flottes de 5 grammes environ, que nous avons teint avec 2 % de matière colorante ; le volume du bain était de vingt fois le poids de fibre ; la concentration initiale colorant était donc de 1 0/00.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX

NATURE du sel	POIDS des flottes	VOLUME de solution de jaune à 1‰	CONCENTRATION saline	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 ut lisé dans le dosage	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
	gr. 4,385	cm ³ 87,7	0	cm ³ 62,8	0,96	0,04
Sulfate de soude	4,708	94	0,05 N	44,75	0,64	0,36
	4,882	97,6	0,1 N	38,15	0,53	0,47
	4,580	91,6	0,2 N	28,9	0,42	0,58
	4,850	97	0,3 N	23,45	0,325	0,675
	4,790	96	0,4 N	21,95	0,307	0,693
Acétate de soude	4,720	94,4	0,05 N	46,7	0,663	0,337
	4,560	91,2	0,1 N	38,45	0,565	0,435
	4,360	87,2	0,2 N	29,45	0,452	0,548
	4,525	90,5	0,3 N	23,45	0,347	0,653
	4,567	91,3	0,4 N	21,45	0,315	0,685
Chlorure de sodium	3,900	78	0,05 N	41,1	0,705	0,295
	4,670	93,4	0,1 N	36,3	0,52	0,48
	4,600	92	0,2 N	29,95	0,437	0,563
	4,770	95,4	0,3 N	22,8	0,32	0,68
	4,725	94,5	0,4 N	22,95	0,324	0,676

D'après la quantité de matière colorante fixée, nous avons dans l'ordre décroissant : le sulfate de soude, l'acétate de soude et le chlorure de sodium. Les écarts sont d'ailleurs très faibles.

En examinant les échantillons, nous trouvons que ceux teints en présence d'acétate de soude sont légèrement

plus foncés ; il n'y a pas de différence sensible entre ceux teints en présence de chlorure de sodium ou en présence de sulfate de soude.

D'après ces essais, on se rend facilement compte que la quantité de matière colorante fixée sur le coton par teinture ne correspond nullement au pouvoir précipitant du sel employé pour faire monter le colorant. On peut même dire, qu'aux erreurs près, les trois sels que nous venons d'étudier ont la même action sur la montée du colorant sur la fibre.

Il est probable que le coton ne fixe que des particules dont la grosseur est suffisante. Les petites particules qui pénètrent la fibre ne se fixent pas à moins qu'il y ait polymérisation intérieure ; s'il n'y a pas d'agglomération interne, le colorant n'est pas fixé, c'est le cas des matières colorantes très solubles, comme les colorants acides, dont les solutions se rapprochent des solutions de colloïdes.

Si une addition saline amène la formation de particules trop grosses, celles-ci ne pénètrent pas et l'on ne peut avoir qu'une fixation superficielle résistant mal au lavage subséquent. C'est ce qui nous est arrivé dans la teinture par la benzoazurine G en présence d'acétate de soude et de chlorure de sodium.

IV. — *Comparaison entre l'action du carbonate de sodium et du chlorure de sodium dans la teinture du coton.*

Certains auteurs prétendent que le carbonate de sodium a une action peptisante sur les matières colo-

rantes. Nous avons vu précédemment qu'il ne possède pas un tel pouvoir sur les solutions de matières colorantes à température ordinaire. Il se comporte, dans ce cas, comme un électrolyte ordinaire. Nous avons vu également qu'il se comportait comme un autre sel dans le gonflement du coton à froid dans les solutions salines.

Il peut être, néanmoins, intéressant de déterminer la manière dont il agit au cours de la teinture, ceci nous donnerait des indications sur son action à chaud. Si le carbonate de soude agit comme le peptisant de la matière colorante, il doit retarder la vitesse de fixation du colorant sur la fibre, et même permettre une teinture moins foncée, en admettant certaines théories contemporaines qui disent que, dans la teinture du coton, ce sont les grosses particules qui se fixent le plus facilement et le plus rapidement, alors que les particules trop petites ne se fixent pas.

Nous avons fait des essais de teinture en employant comparativement du carbonate de sodium et du chlorure de sodium comme électrolytes ajoutés au bain.

Nous avons choisi, comme colorants substantifs, le rouge congo et le bleu diamine 2 B.

Le coton employé était du coton éceru débouilli de même nature que celui qui nous servit aux essais antérieurs. Nous l'avons teint avec 2,088 % de rouge congo et 2,748 % de bleu diamine 2 B, dans un bain de vingt volumes (vingt fois le poids de fibre). Les électrolytes ont été ajoutés à l'état de solutions dont les volumes étaient tels qu'ils compensaient à peu près l'évaporation.

La température du bain-marie était élevée progressivement de la température extérieure à 100° centigrades

POIDS des échantillons	NATURE concentration et volume de la solution de colorant	NATURE et concentration du sel	DURÉE de teinture	VOLUME de Ti C ^a N/100 utilisé dans le dosage du colorant non fixé	VOLUME de Ti C ^a N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³ 100			cm ³ 62,9		1	0
4,900 5,100 5,208 4,834	98 102 104 97	0,1 N 0,1 N 0,1 N 0,1 N	45' 30' 45' (fix. max.)	34,75 28,15 20,55 12	35,5 27,6 19,8 12,4	0,565 0,44 0,315 0,197	0,435 0,56 0,685 0,803
4,850 5,240 4,887 4,660	97 104,8 97,75 93,2	0,1 N 0,1 N 0,1 N 0,1 N	45' 30' 45' 150'	34,05 28,55 20,45 12,3	35,15 27,25 20,9 13,2	0,56 0,433 0,333 0,21	0,44 0,567 0,667 0,79
gr.	cm ³ 100			cm ³ 54		1	0
4,633 4,616 4,620 4,634	92,6 92,3 92,4 92,7	0,1 N 0,1 N 0,1 N 0,1 N	45' 30' 45' 150'	38,1 34,85 31,45 27,45	41,2 37,75 34 29,6	0,763 0,70 0,63 0,548	0,237 0,30 0,37 0,452
4,628 4,650 4,609 4,633	92,5 93 92,2 92,7	0,1 N 0,1 N 0,1 N 0,1 N	45' 30' 45' 150'	39,45 36,6 33,55 29,25	42,65 39,35 36,4 31,55	0,79 0,728 0,673 0,584	0,21 0,272 0,327 0,416

TABLEAU XX

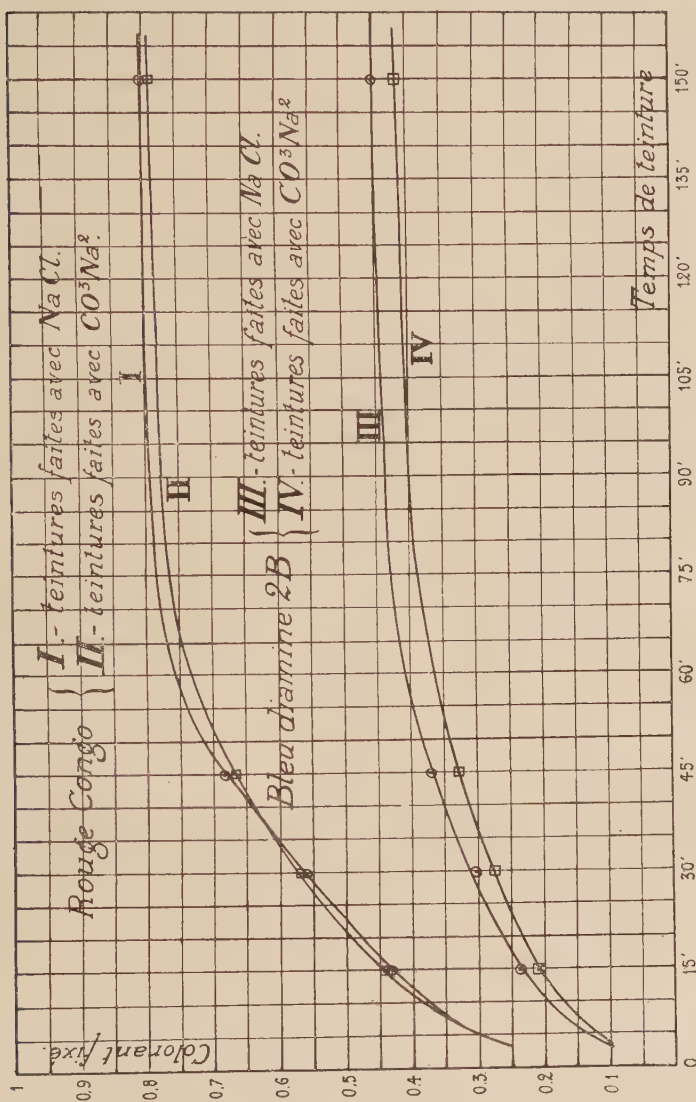


FIGURE XI

en 60 minutes, ensuite l'on arrêta le chauffage et laissait refroidir jusqu'à 45° environ. La durée totale de teinture était de 2 h. 1/2. Nous avons retiré des échantillons au bout de 15, 30 et 45 minutes, puis 2 h. 1/2 (fixation maximum).

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XX et représentés graphiquement par la figure XI qui donne les quantités de matière colorante fixée en fonction de la durée de la teinture.

D'après les chiffres obtenus, le carbonate de soude permet une fixation de matière colorante substantive très légèrement plus faible que le chlorure de sodium, mais cette différence n'est pas assez forte pour nous permettre de tirer des conclusions en faveur d'un pouvoir peptisant du carbonate de soude. Les courbes de fixation de matière colorante, en présence de chlorure et carbonate de sodium en fonction du temps, sont tout à fait analogues.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en teignant en présence de chlorure, sulfate ou acétate de sodium. On en déduit que le carbonate de soude, comme pour la précipitation, se conduit comme un électrolyte ordinaire.

V. — *Influence de l'anion du sel ajouté au cours de la teinture.*

Tous les essais de teinture, que nous venons de faire, l'ont été en présence de sels de sodium. Nous avons vu que tous ces sels nous conduisent à des résultats à peu près identiques.

Il nous a paru intéressant d'étudier si des sels, autres que ceux de sodium, nous donneraient des résultats différents quant à la quantité de matière colorante substantive fixée. Nous nous sommes arrêté dans le choix des anions aux sels alcalins, car déjà les sels alcalino-terreux précipitent le colorant.

TABEAU XXI

POIDS des échantillons	NATURE concentration et volume de la solution de matière colorante	NATURE et concentration du sel	Ti C. ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	Jaune solide diamine A à 1 °/°	cm ³ 100	cm ³ 74		1	0
4,735	94,7	Na Cl - 0,3 N	28,95	30,6	0,414	0,586
4,710		K Cl - 0,3 N	22,65	24	0,324	0,676
4,714		Am Cl - 0,3 N	25,75	27,25	0,37	0,63
4,742		SO ⁴ Am ² - 0,3 N	26,05	27,5	0,372	0,628
	Rouge congo I, 044 °/°	100	63,15		1	0
4,600	92	Na Cl - 0,3 N	12,65	13,75	0,218	0,782
4,635		K Cl - 0,3 N	11	11,9	0,189	0,811
4,635		Am Cl - 0,3 N	11,2	12,1	0,192	0,808
4,565		SO ⁴ Am ² - 0,3 N	11,2	12,25	0,194	0,806
	Bleu diamine 2 B 1,374 °/°	100	52,2		1	0
4,690	93,8	Na Cl - 0,3 N	19,3	20,55	0,395	0,605
4,667		K Cl - 0,3 N	16,85	18,05	0,347	0,653
4,670		Am Cl - 0,3 N	17,6	18,85	0,362	0,638
4,660		SO ⁴ Am ² - 0,3 N	17,75	19,05	0,365	0,635

Nous avons fait des essais de teinture avec du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, du chlorure et du

sulfate d'ammonium aux mêmes concentrations moléculaires. Comme colorants, nous avons employé le jaune solide diamine A (2 % du poids de fibre), le rouge congo (2,088 %) et le bleu diamine 2 B (2,748 %). Les essais, avec un même colorant et les différents sels, ont été faits ensemble, dans le même bain-marie, par conséquent dans des conditions rigoureusement identiques.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau XXI.

Les différences entre les sels sont assez faibles, sauf dans les teintures avec jaune solide diamine A. L'examen des chiffres semblerait pourtant montrer que le chlorure de potassium donne la fixation la plus forte ; viendrait ensuite les sels ammoniacaux, puis le chlorure de sodium. Cette indication est générale pour les trois colorants.

Il est intéressant de noter la similitude des chiffres pour le chlorure et le sulfate d'ammonium.

AUERBACH ainsi que BRIGGS (80) disent que l'action d'un sel sur le colorant et sur le processus de teinture dépend essentiellement de la valence du cation du sel, de sorte qu'à valence croissante de celui-ci il faut attribuer aux sels une force de précipitation moléculaire croissante ; mais, en même temps, la quantité de colorant pris par la fibre diminue.

Nos essais ne sont évidemment pas en accord avec cette manière de voir.

(80) Alfred LOTTERMOSER, *Melliands Textilberichte*, nov. 1926, p. 933-935.

CHAPITRE V

Influence des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé

Dans ces essais nous avons employé comme matière première du coton écreu débouilli, qui a été mercerisé dans des solutions de soude caustique à différentes concentrations.

La durée d'immersion des flottes de coton dans la solution sodique a été, dans tous les cas, de cinq minutes. Une fois retirée de la liqueur de mercerisage, la fibre fut lavée à l'eau ordinaire, puis à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique à 1 0/00, puis, à nouveau, par l'eau ordinaire. Le séchage a été effectué sans tension à la température ordinaire.

I. — Gonflement dans l'eau du coton mercerisé par la soude à différentes concentrations.

Pour mesurer le gonflement, nous n'avons pas laissé sécher les flottes. Après lavage à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, les écheveaux ont été placés dans des poudriers contenant 200 cmc d'eau distillée. Nous avons mesuré le gonflement comme d'habitude, par pesée de l'eau retenue après avoir éliminé le liquide de capillarité par centrifugation de 15 minutes à 3.000-3.200 tours-minute.

Les résultats que nous avons obtenus sont inscrits dans le tableau XXII. La figure XII représente le gonflement dans l'eau distillée en fonction de la concentration de la soude ayant servi au mercerisage. C'est entre 10 et 20°^{Be} que l'on a les différences de gonflement les plus fortes, c'est aussi entre ces concentrations de soude que

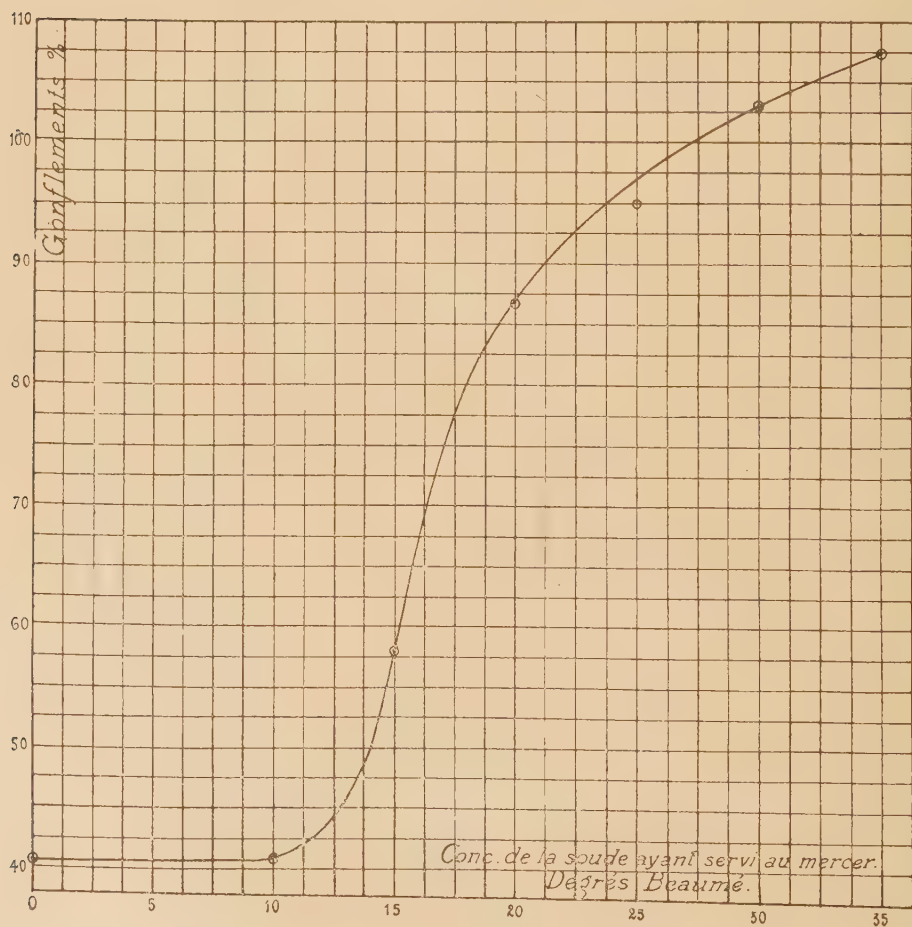


FIGURE XII

TABLEAU XXII

CONCENTRATION de la soude ayant servi au mercerisage	POIDS primitif des échantillons	POIDS après centri- fugation (coton gonflé)	POIDS après séchage	POIDS de l'eau de gonflement	GONFLE- MENT %	
0 (coton écreu non mercerisé)	gr. 2,115 2,080 2,189 2,350	gr. 2,799 2,752 2,906 3,112	gr. 1,986 1,957 2,062 2,210	gr. 0,813 0,795 0,844 0,902	40,9 40,6 40,9 40,8	40,8
Lessive à 10° Be.	2,139 2,162	2,842 (moyenne de 8 essais) 2,861 (moyenne de 8 mesures)	2,020 2,032	0,822 0,829	40,7 40,7	40,7
Lessive à 15° Be.	1,923 2,070	2,854 (moyenne de 4 mesures) 3,087 (moyenne de 4 mesures)	1,803 1,955	1,051 1,132	58,3 57,9	58,1
Lessive à 20° Be.	2,169 1,930	3,820 (moyenne de 7 mesures) 3,380 (moyenne de 7 mesures)	2,033 1,820	1,787 1,560	87,9 85,7	86,8
Lessive à 25° Be.	2,102 2,166	3,846 (moyenne de 9 mesures) 3,967 (moyenne de 9 mesures)	1,969 2,040	1,877 1,927	95,3 94,5	94,9
Lessive à 30° Be.	2,127 1,965	4,089 (moyenne de 8 mesures) 3,765 (moyenne de 8 mesures)	2,011 1,852	2,078 1,913	103,3 103,3	103,3
Lessive à 35° Be.	2,045 2,115	3,965 (moyenne de 8 mesures) 4,125 (moyenne de 8 mesures)	1,918 1,984	2,047 2,141	106,7 107,9	107,3

nous avons observé les raccourcissements les plus considérables.

Le mercerisage a une influence considérable sur le gonflement du coton ; celui-ci passe, en effet, du simple au triple dans nos essais.

Il est évident que cette augmentation de gonflement doit influer sur le processus de teinture. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la fibre plus gonflée doit se laisser pénétrer plus facilement par les particules de matières colorantes.

II. — *Influence de la concentration des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé par la soude à différentes concentrations.*

Le degré de mercerisation influe sur la capacité d'absorption de matières colorantes par la fibre.

KNECHT a mesuré le degré de mercerisation subi par le coton par l'augmentation du pouvoir d'absorption pour les matières colorantes substantives. Il a fait des essais de teinture sur 100 grammes de coton mercerisé, en l'absence d'électrolytes.

Nous publions ci-dessous les résultats qu'il obtint, dans un tableau que nous empruntons à l'ouvrage de M. L. MEUNIER (81).

Le même auteur a déterminé que le degré de rétrécissement des fils de coton par mercerisage varie de la même façon que le degré d'absorption vis-à-vis des colo-

(81) L. MEUNIER, *La Chimie des Colloïdes* (J.-B. Bailliére et Fils, éditeur).

rants substantifs. Il a étudié aussi l'influence de la durée d'immersion du coton dans la lessive de soude, et a trouvé qu'à partir de 40 secondes d'immersion le rétré-

POIDS DE BENZOPURPURINE 4 B fixée par 100 gr. de coton	CONCENTRATION DE LA SOUDE ayant servi au mercerisage
gr.	coton non mercerisé
1,77	10° B.
1,88	14°
2,39	16°
2,57	19°
2,95	21°,5
3,02	24°
3,15	26°,5
3,27	29°
3,38	31°
3,50	33°
3,56	35°,5
3,60	37°,5
3,66	

cissement, ainsi que la quantité de benzopurpurine 4 B fixée, étaient à peu près constants. La température modifie aussi le degré de mercerisation du coton et celui-ci, mesuré par le retrait, décroît rapidement avec la température, pour une même concentration de la lessive de soude.

Pour connaître l'influence des électrolytes, nous avons choisi, comme matière colorante, le jaune solide diamine A, que nous avons déjà employé dans des essais

antérieurs ; c'est un colorant substantif montant assez mal sur le coton et qui, par conséquent, doit nous donner des différences plus fortes que celles données par n'importe quel colorant se fixant plus facilement.

La quantité de matière colorante était de 2 % du poids de la fibre ; le volume du bain étant vingt fois le poids de la fibre, la concentration en colorant était de 1 0/00.

Nous avons mis chaque échantillon à froid dans un pot de teinture contenant la solution de matière colorante ; les pots furent placés dans le bain-marie dont l'eau était à la température de 60° environ. La température de l'eau du bain-marie a été montée de 60 à 100° en 50 minutes environ. C'est pendant ce chauffage que nous avons ajouté le sel par petites portions, sous forme de solution, l'eau ainsi apportée compensant les pertes par évaporation.

Nous arrêtons le chauffage et laissons tomber la température de 100 à 45° en une heure. A ce moment, les flottes étaient retirées des pots et lavées à l'eau ordinaire jusqu'à ce qu'elles ne dégorgent plus. Les eaux de lavage additionnées du bain résiduaire de teinture étaient concentrées jusqu'à un volume de 80 à 100 cmc, et la matière colorante de cette solution dosée au moyen de liqueurs titrées de chlorure titaneux et d'alun ferrique en présence de bleu méthylène réduit comme indicateur, comme il a été indiqué précédemment. Nous avons ainsi déterminé la quantité de matière colorante non fixée. Par un dosage, nous avons mesuré la concentration initiale de la solution employée pour la teinture, ce qui nous a permis de calculer la quantité de matière colorante fixée.

TABLEAU XXIII

Coton mercerisé par la soude à 10° Be (6,4 % Na OH).

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 % ₁₀₀	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total	
gr.	cm ³		cm ³	cm			
5,245	105	0	64,2	61	0,82	0,18	
4.772	95,5	Sulfate de soude	0,05 N	41,6	43,3	0,59	0,41
4,772	95,5		0,1 N	36,9	38,7	0,52	0,48
4,570	91,5		0,2 N	27,5	30	0,40	0,60
4,970	99,5		0,3 N	24,3	24,5	0,33	0,67
4,295	86		0,4 N	21,5	25	0,34	0,66
4,880	97,5	Acétate de soude	0,05 N	42,15	43,1	0,58	0,42
4,705	94		0,1 N	37,6	40	0,54	0,46
4,786	95,7		0,2 N	28,4	29,7	0,40	0,60
4,640	92,8		0,3 N	25,1	27	0,365	0,635
5,012	100,2		0,4 N	24,7	24,7	0,33	0,67
4,300	86	Chlorure de sodium	0,05 N	41,1	47,9	0,62	0,38
4,740	94,8		0,1 N	37,4	39,5	0,53	0,47
4,650	93		0,2 N	29,2	31,4	0,425	0,575
4,535	90,7		0,3 N	24,6	27	0,365	0,635
4,500	90		0,4 N	23,5	26,1	0,35	0,65

Coton mercerisé par la soude à 10° Be (6,4 % Na OH).

— Avant mercerisage, la solution marquait 10° Be 05 et, après, 9°9. Pour ces essais de teinture, nous avons utilisé, comparativement, le sulfate de soude, le chlorure de sodium et l'acétate de soude.

Les résultats obtenus sont mentionnées dans le tableau XXIII.

La quantité de matière colorante fixée n'est pas influencée par la nature du sel ajouté au cours de la teinture pour des concentrations salines identiques, ce qui est en accord avec ce que nous avons observé avec le coton ordinaire.

Pour les échantillons mercerisés par des solutions sodiques plus concentrées, nous n'avons employé que le chlorure de sodium.

Coton mercerisé par la soude à 15°Be (10,1 % Na O II).
— Après mercerisation, la liqueur marquait 14°8. Les résultats de teinture sont inscrits dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 ‰	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³	Chlorure de sodium	cm ³	cm ³		
4,471	89,5		56,2	62,6	0,84	0,16
4,493	90		34,85	38,7	0,52	0,48
4,346	87		27,8	32	0,43	0,57
4,764	95,3		22,6	23,7	0,32	0,68
4,168	83,4		18,4	22,1	0,30	0,70
4,886	97,7		21,7	22,1	0,30	0,70

Coton mercerisé par la soude à 20°Be (14,1 % Na O H) :
Tableau XXV. — Après mercerisation, la solution était à 19°Be75.

Coton mercerisé par la soude à 25°Be (18,67 % Na O H) :

TABLEAU XXV

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 ‰	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³	Chlorure de sodium	cm ³	cm		
4,602	92		57,4	62	0,83	0,47
4,585	93,7		34,8	37,2	0,50	0,50
4,957	99		27,4	27,7	0,375	0,625
4,507	90		22,3	24,8	0,335	0,665
4,960	99		20,6	20,8	0,28	0,72
4,336	86,7		46,45	48,5	0,25	0,75

TABLEAU XXVI

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 ‰	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³	Chlorure de sodium	cm ³	cm ³		
4,808	96		57	59,4	0,80	0,20
4,745	95		36,45	38,05	0,545	0,485
5,175	103,5		28	27,05	0,365	0,635
4,138	82,8		21,5	26	0,35	0,65
4,618	92,4		20,55	22,2	0,30	0,70
4,670	93,4		49,55	20,8	0,28	0,72

TABLEAU XXVII

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 ‰	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³	Chlorure de sodium	cm ³	cm ³		
4,700	94		57	60,6	0,82	0,18
4,704	94		35,7	38	0,545	0,485
4,665	93,3		27,3	29,2	0,395	0,605
5,046	101		22,45	22,3	0,30	0,70
5,075	101,5		21,45	20,8	0,28	0,72
4,684	93,7		48,9	20,2	0,27	0,73

Tableau XXVI. — Après mercerisage, la liqueur marquait 24°7.

Coton mercerisé par la soude à 30°Be (24,4 % Na O H) :

Tableau XXVII. — Après l'opération, la liqueur de mercerisage marquait 29°6.

Coton mercerisé par la soude à 35°Be2 (29 % Na O H) :

Tableau XXVIII. — Après mercerisage, la solution de soude était à 34°7.

Le raccourcissement des flottes, provenant du mercerisage, augmente constamment à mesure que la concentration en soude de la liqueur mercerisante croît. Les raccourcissements les plus accusés sont ceux obtenus lorsque la concentration de la soude passe de 15 à 20°Be et de 20 à 25.

La quantité de matière colorante fixée croît assez nettement jusqu'à une teneur en soude de la liqueur de mercerisage correspondant à 20°Be. Pour des teneurs plus fortes, le coton mercerisé ne fixe pas sensiblement plus de matière colorante et les courbes de fixation se confondent pratiquement.

La figure XIII permet de comparer entre elles les courbes de fixation, en fonction de la concentration saline, des échantillons mercerisés par les solutions de soude à diverses concentrations.

La figure XIV représente les quantités de matière colorante fixée en fonction de la concentration en soude de la solution de mercerisage, pour les diverses quantités de chlorure de sodium ajoutées aux bains de teinture.

La courbe I de la figure XIV est en accord avec les

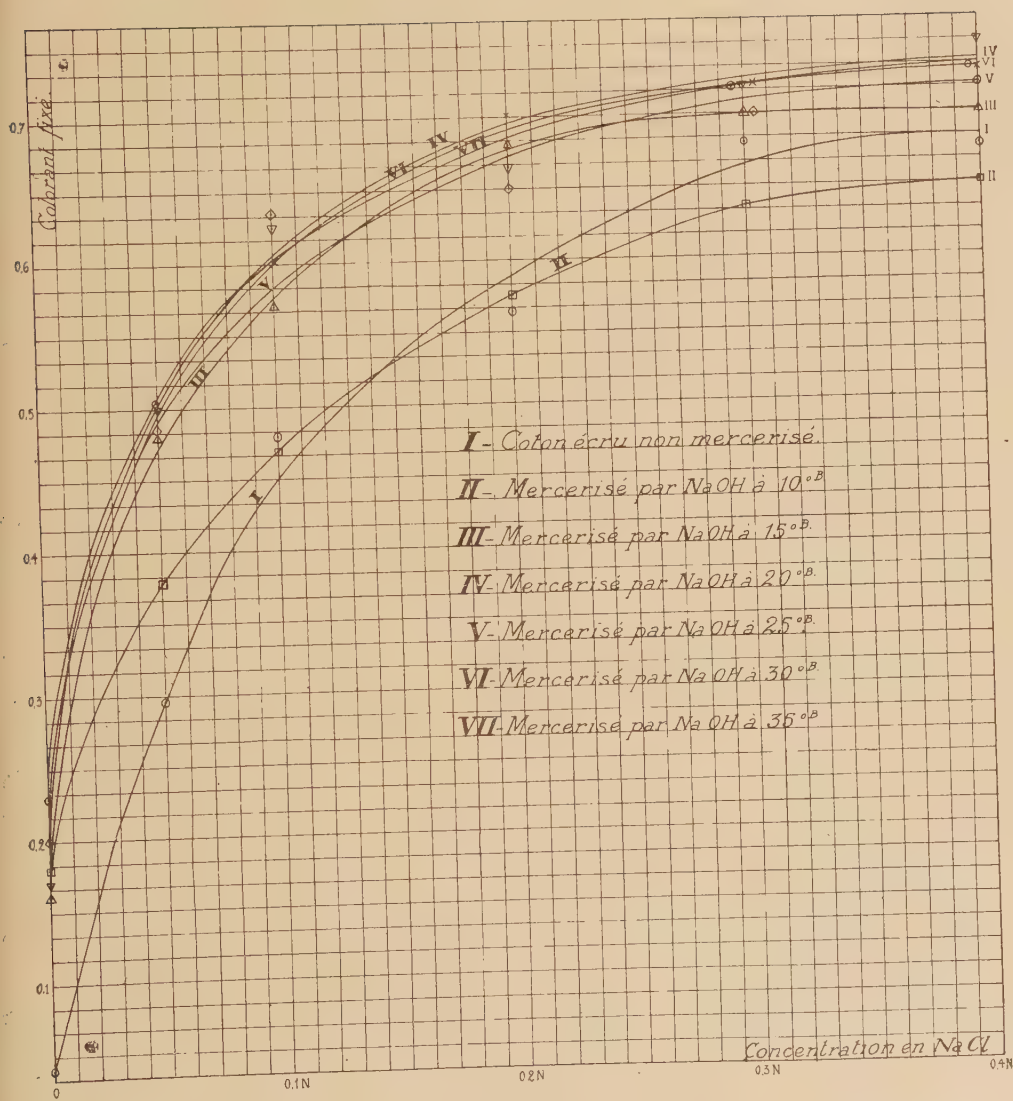


FIGURE XIII

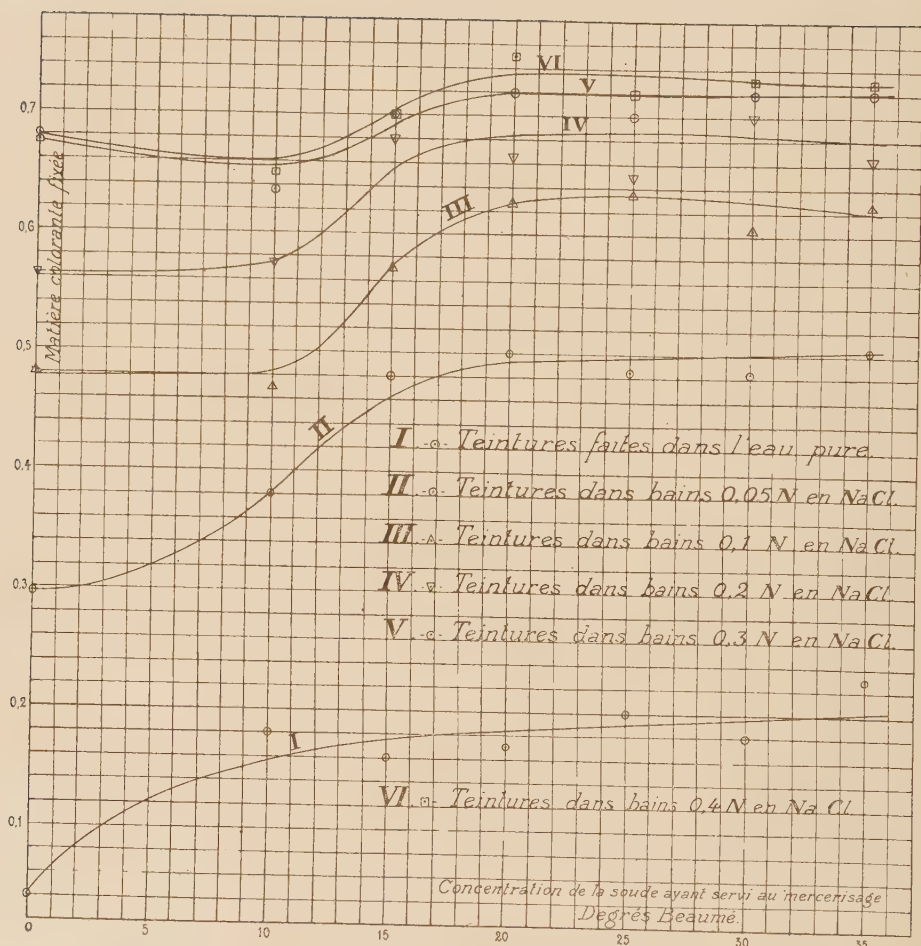


FIGURE XIV

résultats obtenus par KNECHT dans les expériences que nous avons rappelées au début de ce paragraphe.

TABLEAU XXVIII

POIDS des échantillons	VOLUME de solution de colorant à 1 ‰	NATURE et concentration du sel	Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ₃ N/100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³	Chlorure de sodium	cm ³	cm ³		
5,163	103,2	0	58,7	56,9	0,77	0,23
4,956	99	0,05 N	36,4	36,8	0,495	0,505
4,761	95,2	0,1 N	26,45	27,8	0,375	0,625
4,574	91,5	0,2 N	22,65	24,75	0,335	0,665
4,777	95,5	0,3 N	19,55	20,5	0,28	0,72
5,114	102,3	0,4 N	20,3	19,8	0,27	0,73

La courbe des gonflements correspond assez avec celles de fixation de matière colorante (figure XIV) ; c'est toujours entre des concentrations de soude de 10 à 20^{me} que l'on a les différences les plus accusées. Les quantités de matière colorante fixée n'augmentent pas beaucoup en fonction de la concentration en soude de la liqueur de mercerisage et il est plus difficile de constater ces variations que les différences de gonflement, lequel passe du simple au triple.

Il est certain que, si c'est l'augmentation du gonflement qui est la cause de la plus grande affinité du coton mer-

cerisé pour les matières colorantes substantives, l'action du sel ajouté pendant la teinture est bien plus efficace. Ce sel agit probablement peu comme agent de gonflement, puisque nous venons de voir que de très fortes différences de gonflement ont assez peu d'influence sur la quantité de matière colorante fixée.

CHAPITRE VI

Influence des électrolytes sur la teinture comparative du coton débouilli, du coton immunisé et du coton sthénosé

I. — *La préparation du coton immunisé et du coton sthénosé. Influence de ces deux opérations sur le pouvoir de gonflement.*

a) *Coton immunisé.* — Le coton immunisé est obtenu en traitant l'alcali-cellulose, obtenu par le passage de la fibre dans des solutions alcalines concentrées, par le chlorure de parasulfotoluène : $\text{C H}_3\text{—}\langle\text{hexagon}\rangle\text{—SO}_2\text{ Cl}$. Il s'élimine Na Cl et il se fixe le reste de la molécule.

Ce traitement modifie considérablement les propriétés du coton. Le coton immunisé se mouille difficilement. Son gonflement dans l'eau distillée, que nous avons mesuré par la méthode déjà employée précédemment, est nettement inférieur à celui de l'alcali-cellulose ayant servi à sa préparation (40 à 50 % au lieu de plus de 100 %). Les résultats de nos essais de mesure du gonflement sont inscrits dans le tableau XXIX.

b) *Coton sthénosé.* — Le sthénosage du coton est une opération qui consiste à traiter le coton par le formol dans des conditions déterminées. Comme nous n'avions

pas à notre disposition du coton sthénosé, nous avons effectué ce traitement nous-même d'après les données d'ESCHALIER. Nous avons utilisé comme matière première le coton écri débouilli, de même nature que celui qui nous servit aux essais de teinture sur coton ordinaire.

Nous avons laissé un certain nombre de flottes de 5 grammes, pendant 24 heures, dans une solution de composition suivante :

Alun ordinaire	50 gr.
Acide lactique, densité 1,21...	20 gr.
Formol 40 %.....	300 gr.
Eau distillée	1.000 gr.

Le P_H de cette solution est 1,6.

Les écheveaux étant ainsi bien imprégnés de cette liqueur, nous les avons essorés de manière à ce qu'ils retiennent à peu près leur poids de liquide, puis nous les avons étendus dans une étuve fermée chauffée à 60° pendant 7 heures. Ce chauffage fut suivi d'un lavage prolongé à l'eau ordinaire.

Par gonflement, ce coton sthénosé retient bien moins d'eau que le coton initial ayant servi à sa préparation. Nous avons effectué des essais, en utilisant la méthode par centrifugation qui nous a toujours donné d'excellents résultats pour les mesures de gonflement, et nous avons trouvé dans l'eau distillée 23,8 % au lieu de 40,8 % pour le coton initial.

Les résultats de nos mesures sont inscrits dans le tableau XXIX.

TABLEAU XXIX

	POIDS primitif des échantillons	POIDS après centrifugation	POIDS après séchage	GONFLEMENT %
Coton	gr. 2,030	gr. moyenne 2,671	1,897	40,8
immunisé	1,992	moyenne 2,797	1,863	50,1
Coton		2,998	2,420	23,9
sthénosé		2,979		23,1
		2,982		23,2
		2,972	24,4	
		2,964	24,1	
		2,965	24,1	

II. — *Teintures comparatives en présence d'électrolytes du coton ordinaire, du coton immunisé et du coton sthénosé.*

Comme matières colorantes substantives nous avons choisi : la chrysophénine, le bleu diamine 2 B et le rouge congo sur lesquelles nous avons déjà effectué des mesures de sensibilité de leurs solutions aux électrolytes.

Pour ces teintures, nous sommes parti de solutions contenant 0,0015 molécule de colorant par litre, en mettant un volume de solution correspondant à vingt fois le poids de la fibre.

Les concentrations sont : 2,088 % du poids de la fibre en rouge congo, 2,748 % de bleu diamine 2 B et 2,04 % de chrysophénine.

Nos opérations de teinture ont été conduites comme nous l'avons indiqué pour la teinture du coton mercerisé. Une fois les flottes rincées à l'eau ordinaire, les eaux de lavage ont été ajoutées aux eaux-mères et nous avons dosé par le chlorure titaneux la matière colorante non fixée.

a) *Coton ordinaire écreu débouilli*. — Pour la chrysophénine, qui dégorge constamment à l'eau si l'on n'a pas soin de laver les flottes avec de l'eau alcalinisée par un peu de carbonate de soude, nous avons arrêté les lavages lorsque le volume des eaux de lévigation était de 250 cmc. Nous avons effectué avec cette matière colorante un essai avec un peu de carbonate de soude (bain 0,01 N en CO_3Na^2), et nous avons constaté que la quantité de matière colorante fixée était un peu plus forte ; cette flotte dégorgeait d'ailleurs moins que les autres au rinçage.

D'après les résultats obtenus, inscrits dans le tableau XXX, on voit que, sans sel, le rouge congo se fixe bien plus facilement que les deux autres matières colorantes. C'est sur la chrysophénine que l'addition de sel a le plus d'influence, puis ensuite sur le bleu diamine 2 B et sur le rouge congo, ce qui semble être en rapport avec la sensibilité des solutions de ces divers colorants aux électrolytes.

La figure XV représente graphiquement les quantités des différentes matières colorantes fixées en fonction de la concentration du bain en chlorure de sodium.

b) *Coton immunisé*. — L'affinité de ce coton immunisé pour les matières colorantes pour coton et, en parti-

culier, pour les colorants substantifs est abaissée dans des proportions bien plus considérables encore que son gonflement. Nous pouvons, en effet, le constater d'après les chiffres contenus dans le tableau XXXI. Ces nombres marquent les résultats obtenus dans les différents essais de teinture que nous avons effectués sur cette fibre.

TABEAU XXX
Teinture du coton ordinaire en présence de NaCl.

POIDS des échantillons	NATURE et volume de solution de colorant 0,0015 N	CONCENTRATION du bain en Na Cl	Ti Cl ³ N 100 utilisé dans le dosage	Ti Cl ³ N 100 rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	100 cm ³		63 cm ³ 25			
4,900	98	0	20,45	20,85	0,33	0,67
5,146	103	0,05	12,45	11,8	0,187	0,813
4,980	99,6	0,1	9,85	9,9	0,156	0,844
4,839	96,8	0,2	8,7	9	0,142	0,858
4,957	99	0,3	8,2	8,3	0,131	0,869
	Rouge Congo 1,0/4					
	100 cm ³		54 cm ³			
4,937	98,8	0	39,95	40,45	0,75	0,25
4,812	96,25	0,05	25,35	26,35	0,488	0,512
4,963	99,25	0,01	19,2	19,35	0,358	0,642
4,837	96,8	0,02	15,5	16,05	0,297	0,703
4,691	94	0,03	13,5	14,35	0,266	0,734
	Bleuamine 1,37/2					
	100 cm ³		82 cm ³			
4,168	83,4	0	54	64,8	0,79	0,21
4,595	92	0,5	32,3	35,45	0,428	0,572
4,800	96	0,1	21,55	22,5	0,275	0,725
5,100	102	0,2	18,15	17,8	0,217	0,783
4,979	99,6	0,3	16,9	17	0,207	0,793
4,670	99,4	0,01 N en CO ³ Na ² 0,3 N en Na Cl	14,75	15,8	0,183	0,807
	Chrysophanine 1,02					

La fibre que nous avons employée était immunisée assez irrégulièrement comme l'indiquent les mesures de

gonflement, les résultats des dosages et l'examen des échantillons teints. Le sel ajouté n'a pas l'air d'avoir beaucoup d'influence, s'il en a une.

Quoi qu'il en soit, ce coton immunisé ne peut pas servir pour obtenir des effets de réserve dans des tissus, ce qui serait son unique emploi, car il est tout de même assez nettement coloré.

TABLEAU XXXI

Teinture du coton immunisé en présence de chlorure de sodium.

POIDS des échantillons	NATURE et volume de solution de colorant 0,001 5 N	CONCEN- TRATION du bain en Na Cl	Ti Cl $\frac{3}{5}$ N/100 utilisé dans le dosage des $\frac{2}{5}$ du colorant non fixé	Ti Cl $\frac{3}{5}$ N/100 rapporté à 5 gr de fibre	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.				cm ³		
	Rouge congo					
	1,044 ‰					
	100			63,25		
5	100	0	21,15	52,875	0,836	0,164
5	100	0,1 N	21,25	53,125	0,84	0,16
5	100	0,3 N	20	50	0,79	0,21
	Bleu dianine 2 B					
	1,374 ‰					
	100			54		
5	100	0	21,2	53	0,982	0,018
5	100	0,1 N	20,7	51,75	0,96	0,04
5	100	0,3 N	20,9	52,25	0,965	0,035
	Chrysophénine					
	1,02 ‰					
	100			82		
5	100	0	21,5	53,75	0,656	0,344
5	100	0,1 N	21	52,5	0,64	0,36
5	100	0,3 N	23,3	58,25	0,71	0,29

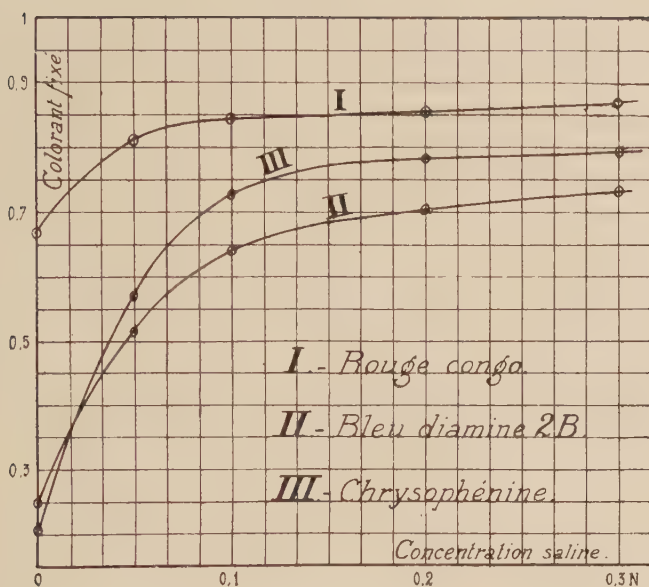


FIGURE XV

c) *Coton sthénosé*. — Nous avons étudié l'affinité tinctoriale du coton sthénosé pour les matières colorantes substantives. Ces essais de teinture ont été faits avec les mêmes colorants et dans les mêmes conditions que ceux sur coton ordinaire et coton immunisé.

Les quantités de matières colorantes fixées sont nettement plus faibles que pour le coton, comme l'on peut s'en rendre compte d'après les chiffres contenus dans le tableau XXXII, qui indiquent les résultats obtenus dans les mesures d'affinité tinctoriale effectuées sur ce coton sthénosé.

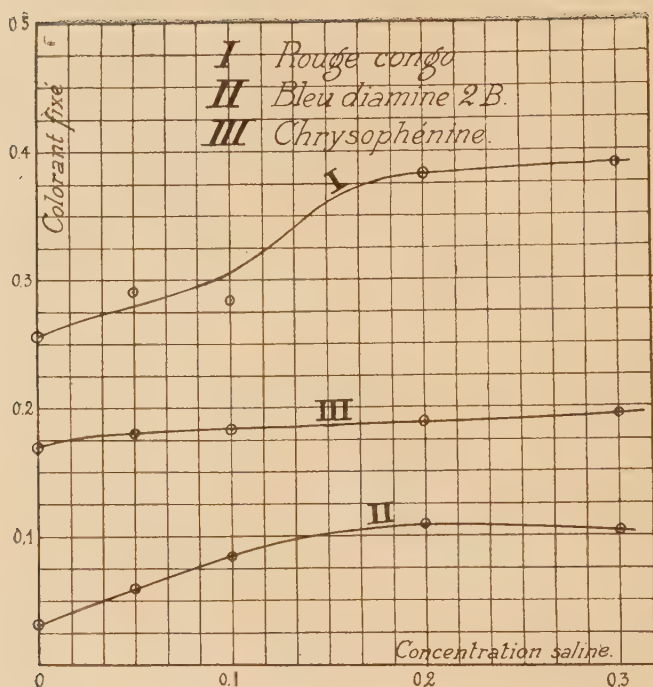


FIGURE XVI

L'addition de sel a peu d'influence.

La figure XVI représente graphiquement les quantités des différentes matières colorantes fixées en fonction de la concentration du bain en chlorure de sodium.

S'il y a assez peu de matière colorante fixée, il y en a tout de même beaucoup trop pour pouvoir obtenir des effets de réserves sur tissus mixtes teints en pièces, qui, à notre avis, seraient la seule manière permettant une utilisation pratique du coton sthénosé.

TABLEAU XXXII

Teinture du coton sthénosé en présence du chlorure de sodium.

POIDS des échantillons	NATURE et volume de solution de colorant 0,0015 N	CONCENTRATION du bain en NaCl	Ti Cl ³ N/100 utilisé dans le dosage des 2/5 du colorant non fixé	Ti Cl ³ N/100 rapporté à 5 gr. de fibre	RAPPORT du colorant non fixé au colorant total	RAPPORT du colorant fixé au colorant total
gr.	cm ³		cm ³			
5,330	100	0	19,65	62	1	0
4,956	106,6	0,05 N	17,45	46,1	0,744	0,256
5,004	99	0,05 N	17,45	44	0,71	0,29
5,004	100	0,1 N	17,75	44,4	0,716	0,284
5,356	107	0,2 N	16,3	38,1	0,615	0,385
4,793	96	0,3 N	14,55	37,9	0,61	0,39
4,667	100	0	18,9	52,25	1	0
5,207	93,5	0	18,9	50,5	0,967	0,033
5,125	104	0,05 N	20,4	49	0,94	0,06
5,125	102,5	0,1 N	19,55	47,7	0,915	0,085
5,033	100,7	0,2 N	18,75	46,55	0,89	0,11
5,225	104,5	0,3 N	19,55	46,75	0,895	0,105
4,828	100	0	25,7	80	1	0
5,216	96,5	0	25,7	66,6	0,832	0,168
5,216	104,3	0,05 N	27,4	65,7	0,82	0,18
5,230	104,6	0,1 N	27,35	65,4	0,817	0,183
4,980	99,6	0,2 N	26,05	64,9	0,812	0,188
5,235	104,7	0,3 N	27,05	64,5	0,807	0,193

CHAPITRE VII

Teinture à froid par les matières colorantes substantives

Nous avons fait des teintures en présence de chlorure de sodium à différentes concentrations. Les flottes de coton écreu débouilli ont été mises dans des poudriers avec une solution de matière colorante dont le volume correspondait à vingt fois le poids de la fibre. Nous avons employé du rouge congo à 2,088 % du poids de coton, et du bleu diamine 2 B à 2,748 %. Nous avons laissé la teinture se faire à 30° pendant cinq jours, en agitant les poudriers de temps en temps.

TABLEAU XXXIII

POIDS des échantillons	NATURE concentration et volume de solution de colorant	NATURE et concentration du sel	VOLUME de Ti Cl ₃ N/100 utilisé dans le dosage	VOLUME de Ti Cl ₃ rapporté à 5 gr. de coton	RAPPORT du colorant nonprécipité au colorant total	RAPPORT du colorant précipité au colorant total
gr.			cm ³			
5,180	Rouge congo 1,044 o/o	Chlorure de Na	63,15		1	0
5,222			17,8	17,2	0,273	0,727
5,167			13,3	12,75	0,202	0,798
			10,7	10,25	0,162	0,838
5,220	Bleu diamine 2 B 1,374 o/o	Chlorure de Na	52,15		1	0
5,200			31,9	30,6	0,59	0,41
5,150			12,4	11,95	0,23	0,77
			9,9	9,6	0,185	0,815

Au bout de ce temps, nous avons retiré les échantillons que nous avons rincés à l'eau du Rhône. Les eaux de lavage furent ajoutées aux eaux-mères, et nous avons dosé le colorant total non fixé.

Nous avons trouvé qu'il se fixait ainsi un peu plus de matière colorante qu'à chaud, principalement pour le bleu diamine 2 B, comme l'on peut le voir en comparant les résultats obtenus qui sont inscrits dans le tableau XXXIII avec ceux du tableau XXX où les concentrations de matières colorantes étaient les mêmes.

Nous avons mesuré la résistance au frottement de ces échantillons teints à température ordinaire, car on pourrait supposer que, dans ces conditions, nous devons réaliser principalement une teinture superficielle par adsorption. Les flottes teintes avec rouge congo lâchent très légèrement par frottement et celles teintes avec bleu diamine 2 B, pas du tout.

Ceci semblerait indiquer que la température influe principalement sur la vitesse de fixation du colorant.

CHAPITRE VIII

L'irréversibilité de la fixation des colorants substantifs par le coton. Théorie de la teinture dans ce cas particulier.

I. — Irréversibilité.

1° Nous avons déjà montré que, pendant l'opération de la teinture à température voisine de l'ébullition, la fibre de coton est dans un état physique permettant de la comparer à un gel colloïdal plus ou moins gonflé d'eau ;

2° Nous avons vu, d'autre part, que la solution du colorant substantif est constituée :

a) Par des molécules simples $R - SO^3 Na$ plus ou moins ionisées en ions $(RSO^3)^-$ et Na^+ ;

b) Par des molécules plus ou moins polymérisées et plus ou moins ionisées en ions $(RSO^3)^n$ et ions Na .

L'équilibre entre (a) et (b) est fonction des facteurs suivants :

Concentration,

Température,

Nature et quantité des électrolytes $A Na$,

Age de la solution.

Quel que soit cet état d'équilibre, la solution renferme :

1° Les ions simples, très diffusibles, Na^+ , provenant

du colorant et de l'électrolyte présent et Λ^- fournis par l'électrolyte, et

2° Des ions plus complexes et plus lourds $(\text{ROSO}^3)^n$, n pouvant avoir comme valeur 1, 2, 3, 4..., etc. Ces ions diffusent beaucoup plus lentement que les premiers et cela d'autant plus que la valeur de n est plus grande.

Les ions très diffusibles, Na, en particulier, vont pénétrer beaucoup plus vite dans l'intérieur du gel colloïdal, que les ions lourds $(\text{ROSO}^3)^n$, de telle sorte que le rapport des concentrations en ions

$$\frac{C_{\text{Na}}}{C_{(\text{ROSO}^3)^n}}$$

sera beaucoup plus grand à l'intérieur du gel qu'à l'extérieur. En raison de l'excès d'ions Na^+ existant à l'intérieur du gel, il y aura une facile reconstitution de molécules non ionisées, lorsque les ions simples $(\text{ROSO}^3)^-$ où $n = 1$, vont pénétrer à l'intérieur du gel. L'ionisation des molécules $\text{R} - \text{SO}^3 \text{Na}$ sera donc plus faible à l'intérieur qu'à l'extérieur de la fibre, ce qui revient à dire que leur polymérisation sera plus active à l'intérieur qu'à l'extérieur. La conséquence dernière de ces faits sera que le colorant existant à l'intérieur du gel sera moins finement dispersé, moins soluble, que celui qui se trouve à l'extérieur.

Pendant la teinture du coton, c'est-à-dire pendant le passage du colorant de l'extérieur à l'intérieur du gel, il y a une diminution de sa solubilité et c'est là une des raisons, la plus importante, de la résistance de la fibre teinte au dégorgeage à l'eau, c'est-à-dire de l'irréversi-

bilité de la teinture du coton par les colorants substantifs.

D'autre part, le refroidissement qui fait suite à la teinture, agit également dans le sens de la repolymérisation. Le refroidissement du bain de teinture et de la fibre favorise donc la non-réversibilité. Ce refroidissement de la fibre diminue la perméabilité du gel, qui, de ce fait, abandonne moins facilement son colorant à l'eau.

II. — *Théorie de la teinture du coton.*

a) *Influence de l'état de gélification de la fibre.* — L'état de gélification de la fibre joue un rôle démontré :

1° Par l'étude de la teinture du coton mercerisé (augmentation du gonflement) ;

2° Par l'étude de la teinture du coton sthénosé et du coton immunisé (diminution du gonflement) ;

3° Par la diminution de vitesse des teintures faites à 30°.

Il faut attribuer l'influence de l'état de gélification à une modification dans les proportions relatives de colorant fixé, d'une part, dans l'intérieur du gel, d'autre part, à sa surface. Mais nous avons vu que le gonflement influait peu sur la quantité totale de matière colorante fixée, en regard de l'action des électrolytes ajoutés au cours de la teinture.

b) *Teinture interne.* — Il faut entendre par teinture interne celle déterminée par la diffusion des ions à l'intérieur du gel et par la transformation subséquente de ces ions en molécules polymérisées irréversibles, suivant le mécanisme exposé ci-dessus.

Il faut noter que la vitesse de diffusion des ions est accélérée par l'action de la température et cela indépendamment de l'augmentation de perméabilité du gel, déterminée par l'action de l'eau bouillante sur la fibre.

La teinture interne, d'après ce qui précède, sera donc produite surtout par les ions des molécules simples $R - SO^3 Na$ contenues dans la solution, molécules simples dont le nombre augmente lorsque la température de la solution de colorant croît.

Il y aura intérêt, pour que ce nombre soit aussi grand que possible, de n'ajouter l'électrolyte que progressivement, comme nous l'avons indiqué, de manière à éviter autant que possible la polymérisation externe.

c) *Teinture superficielle.* — Elle est le résultat d'un phénomène de pseudo-adsorption de surface qui se manifeste grâce à la grande superficie d'action que présentent les fibres de coton et elle s'exerce vis-à-vis des particules de colorant, plus ou moins polymérisées, avec une intensité qui dépend de leur degré de polymérisation.

Ce phénomène de pseudo-adsorption est mis en évidence dans les expériences que nous avons effectuées, qui rappellent celles de M. P. SISLEY. Nous avons agité, avec un mélange de benzène et chloroforme de densité égale à celle de l'eau, une solution de matière colorante substantive additionnée d'une quantité de chlorure de sodium n'entraînant pas la précipitation. Puis, nous avons jeté le mélange bien émulsionné sur un filtre sec. Nous avons fait un essai témoin avec la solution de matière colorante et le chlorure de sodium, mais sans agitation avec

le mélange benzène - chloroforme, essai que nous avons filtré sur un filtre analogue et également sec.

Nous avons fait des expériences avec des solutions de rouge congo, de benzoazurine G, de benzopurpurine 4 B et nous avons toujours constaté que le filtrat provenant de la solution émulsionnée avec le mélange benzène-chloroforme était fortement moins coloré que celui provenant du témoin. Lorsque la concentration saline était assez forte (environ normale), le premier filtrat passait même à peu près incolore alors que le témoin était fortement coloré.

C'est le même phénomène que celui étudié par VIGNON dans la teinture des textiles par le chromate de plomb finement divisé et mis en suspension dans l'eau.

La réversibilité du colorant ainsi fixé est fonction des dimensions des particules adsorbées.

Cette teinture superficielle résiste mal au frottement et cette résistance est d'autant plus marquée que la teinture superficielle est moins intense.

d) *Liaison chimique du colorant et de la fibre.* — L'existence d'une liaison d'ordre chimique entre le colorant et la fibre n'est pas douteux dans le cas des fibres animales, mais elle est beaucoup plus discutable dans le cas des fibres cellulosiques.

Cette question a donné lieu à un très grand nombre de travaux qui sont rappelés et parfaitement analysés par M. BADER (82) qui en a donné une bibliographie complète.

(82) Marcel BADER, *Loc. cit.*, nous renvoyons à cet ouvrage pour l'examen complet de la question.

Les uns, et, en particulier, les remarquables travaux de HALLER, s'opposent à la théorie d'une réaction chimique.

D'autres, au contraire, comme ceux de KURT GEBHARD, attribuent aux atomes d'oxygène de liaison et aux oxhydriles alcooliques de la cellulose une activité chimique vis-à-vis des colorants substantifs. D'après KURT GEBHARD, l'augmentation des propriétés tinctoriales du coton mercerisé serait due à l'augmentation du nombre des oxhydriles libres, ceux-ci n'intervenant qu'en raison de leur aptitude réactionnelle vis-à-vis du colorant.

Nous n'entrerons pas dans l'étude critique de ces deux manières de voir, mais nous ferons remarquer, cependant, que les conditions d'application des colorants substantifs ne permettent guère d'admettre l'existence de l'acide libre du colorant dans le bain de teinture et, d'ailleurs, les acides libres du rouge congo et de la benzopurpurine ne possèdent pas, en solution aqueuse, de conductibilité électrique notable ; ils ne s'ionisent pas sensiblement, tandis que les acides libres des colorants acides pour laine sont de véritables électrolytes.

Si réaction chimique il y a, il ne peut s'agir que de combinaisons moléculaires ou peut-être n'a-t-on affaire qu'à une simple *orientation moléculaire* grâce à laquelle les groupements sulfonés sont dirigés vers les oxhydriles alcooliques.

Une semblable attraction des oxhydriles expliquerait la perte partielle du pouvoir tinctorial du coton immunisé et sthénosé qui ont moins d'oxhydriles libres que le coton ordinaire, car la diminution du gonflement ne suffit pas à expliquer la grande diminution de l'affinité de ces pro-

duits pour les colorants substantifs. Nous avons vu, en effet, à propos de nos essais de teinture sur coton mercerisé, que la variation du gonflement ne peut amener qu'une assez faible modification dans la capacité d'absorption des matières colorantes substantives par le coton.

e) *La théorie électrique dans le cas de la teinture du coton par les colorants substantifs.* — Les expériences de LARGUIER DES BANCELS (83) ont montré que, dans l'eau pure, le coton prend une charge négative, qu'il conservera en présence d'électrolytes neutres comme le chlorure de sodium ou le sulfate de soude.

Comment expliquer que les ions colorants ($R - SO^3$), également négatifs, se fixent sur la fibre ?

Marcel BADER en donne l'explication suivante :

« La fibre négative présente à sa surface une couche d'ions $(OH)^-$ adhérents à sa surface. Les ions Na^+ de la solution, à diffusion rapide, viendront former contre la couche négative, une couche positive opposée à la précédente (« double - couche »). Les cations $(R - SO^3)^-$, qui diffusent plus lentement et qui arrivent au contact de la couche des Na^+ , forment avec ceux-ci des molécules de colorant non dissociées qui se réunissent entre elles par polymérisation pour donner des micelles, puis des granules. »

Cette explication ne constitue, évidemment, qu'une hypothèse, mais aucun fait expérimental ne s'y oppose.

(83) LARGUIER DES BANCELS, *Comp. Rend.*, t. 149, p. 316 (1909).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail, j'ai étudié le rôle des électrolytes dans la teinture du coton par les colorants substantifs.

1° J'ai examiné d'abord l'influence des électrolytes en solution sur le gonflement de la fibre. Pour ces mesures, j'ai employé la méthode utilisée par MM. MEUNIER et REY pour l'étude du gonflement de la laine, méthode qui consiste à éliminer, par centrifugation, l'eau de capillarité de la fibre, de manière à ne retenir que le liquide de gonflement, dont on détermine la quantité par différence de poids.

J'ai trouvé qu'à *froid*, les électrolytes en solution dans l'eau produisent une légère diminution de gonflement du coton par rapport au gonflement dans l'eau pure. Le carbonate de soude, malgré son alcalinité, donne les mêmes résultats que le chlorure de sodium.

2° J'ai étudié, dans un autre chapitre, l'action des électrolytes sur les solutions de matières colorantes substantives.

Les électrolytes produisent une précipitation. J'ai éliminé la partie précipitée par centrifugation et j'ai déterminé la concentration de la matière colorante restant en solution par dosage à l'aide du chlorure titaneux, d'après la méthode de KNECHT et HIBBERT.

a) D'après mes résultats, l'action des sels est spécifique

et ne dépend pas du coefficient de dissociation électrolytique, comme les théories de BILTZ l'admettaient.

J'ai trouvé, par exemple, que l'acétate de soude est un agent précipitant bien plus actif que le sulfate de soude, aux mêmes concentrations moléculaires.

b) J'ai fait des expériences à *chaud* et si la floculation est plus faible, ce qui est normal puisque la chaleur est un agent de dispersion pour les matières colorantes, l'action spécifique des différents sels est la même qu'à froid.

c) Malgré son alcalinité, le carbonate de soude agit comme les autres sels ; son pouvoir de précipitation, tout en étant inférieur à celui de l'acétate ou du chlorure de sodium, est plus fort que celui du sulfate de soude, pour une même concentration moléculaire.

d) L'alcalinisation de la solution de matière colorante par la soude caustique ne produit aucune peptisation, puisqu'une telle solution, additionnée d'un électrolyte, donne une précipitation légèrement plus importante que la solution non alcalinisée. Le supplément de précipitation provient de l'augmentation de la concentration en électrolyte due à la présence de la soude caustique.

3° Dans l'étude de l'action des électrolytes au cours de la teinture du coton, j'ai trouvé :

a) Que la quantité de matière colorante fixée augmentait avec la concentration du sel, d'abord rapidement, puis de moins en moins, pour arriver à une limite correspondant à des concentrations assez fortes.

b) Pendant la teinture, tous les sels expérimentés ont

à peu près la même influence sur la quantité de matière colorante fixée, pour une même concentration moléculaire.

Le carbonate de soude, malgré son alcalinité, n'a pas une action différente des autres sels ; il ne modifie pas la vitesse de fixation de la matière colorante sur la fibre.

Les variations, dues aux électrolytes, dans les quantités de matières colorantes fixées sur le coton sont causées par l'influence des sels sur la grosseur des particules de colorant. Il est curieux de noter que les différences constatées dans l'influence des différents électrolytes sur les solutions de matières colorantes substantives, actions qui sont certainement dues à une variation dans la grosseur des particules de colorant, ne se retrouvent pas au cours de la teinture.

c) La nature de l'eau de rinçage a une influence sur la quantité de matière colorante fixée. En rinçant à l'eau du Rhône, la quantité de matière colorante fixée est plus forte qu'en utilisant l'eau distillée pour le lavage du coton après teinture. Cette différence est due aux sels de chaux que renferme l'eau ordinaire. J'ai constaté aussi que la quantité de matière colorante éliminée par lavage de la fibre après teinture est d'autant plus importante que la concentration du bain de teinture en électrolyte est plus grande.

d) En étudiant l'influence du cation de l'électrolyte sur la quantité de matière colorante fixée, j'ai constaté qu'il n'y avait pas de différences sensibles entre l'action des sels de potassium, de sodium et d'ammonium d'un même acide. Il semble, toutefois, que le sel de potassium

donne la fixation maximum ; viennent ensuite les sels d'ammonium, puis de sodium.

4° Dans un autre chapitre de ce travail relatif à l'influence des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé, j'ai trouvé que le gonflement dans l'eau du coton mercerisé, ainsi que la quantité de matière colorante qu'il fixe au cours de la teinture, croissaient avec la concentration de la soude ayant servi au mercerisage. Les résultats confirment ceux qu'avaient obtenus KNECHT en utilisant la benzopurpurine 4 B.

L'augmentation du gonflement est considérable par rapport à l'augmentation de l'affinité tinctoriale.

5° Le coton immunisé et le coton sthénosé, qui, dans l'eau, gonflent beaucoup moins que l'alcali-cellulose ou la cellulose (coton) ayant servi à leur fabrication, fixent très peu de matière colorante par teinture. D'autre part, la fixation de matière colorante substantive par teinture n'est pas en rapport direct avec la capacité de gonflement de la fibre.

6° J'ai effectué des teintures de coton à température ordinaire. Les quantités de matières colorantes fixées sont les mêmes que lorsqu'on opère à température plus élevée. La température a surtout une influence sur la vitesse de fixation du colorant ; elle est bien plus faible à froid qu'à chaud.

J'ai pu conclure, de ces différents résultats, que la teinture du coton par les colorants substantifs ne peut être expliquée exclusivement par aucune des théories admises jusqu'à présent. A mon avis :

1° Une partie de la matière colorante, peut-être la plus

importante, se fixe par diffusion des ions dans l'épaisseur de la fibre et par polymérisation interne favorisée par une concentration des ions Na plus forte à l'intérieur qu'à l'extérieur. A ce moment, l'état de gonflement du coton intervient, car plus il sera important, plus la diffusion sera facile et rapide ;

2° La pseudo-adsorption ou teinture superficielle intervient aussi, principalement pour la fixation des particules les plus grosses ;

3° Il est aussi indéniable que les oxhydriles alcooliques libres exercent, pour le moins, une certaine attraction. En effet, prenons le coton immunisé qui fixe très peu de colorant. Son gonflement est légèrement supérieur à celui du coton, donc l'on peut admettre qu'il se laisse aussi bien pénétrer que ce dernier par les ions diffusibles ; par conséquent, la teinture par polymérisation interne peut se faire dans les mêmes conditions que dans le coton ordinaire. La surface d'adsorption est la même, puisque c'est un produit préparé à partir de coton, donc la teinture superficielle peut très bien s'effectuer. La différence des quantités de matières colorantes substantives fixées doit donc être attribuée au fait que le coton immunisé a ses oxhydriles alcooliques bloqués par éthérification.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	9
PREMIÈRE PARTIE.	13
I. — La constitution de la cellulose du coton.	13
Etude spectrographique de la cellulose par les rayons X.	13
1 ^{re} hypothèse sur la constitution de la molécule.	16
2 ^e hypothèse sur la constitution de la molécule.	23
3 ^e hypophosphore. Travail de FREUNDENBERG et BRAUN.	25
Gonflement, peptonisation et hydrolyse de la cellulose.	27
Comparaison entre les fibres cellulosiques naturelles et artificielles.	33
II. — Généralités sur la nature des solutions de matières colorantes substantives.	37
Les colorants substantifs pour coton.	37
Grosseur des particules dans les solutions de substantifs.	39
Analyse capillaire.	42
Electrophorèse.	43
Conductibilité électrique.	44
Viscosité.	45
Pression osmotique.	46
Conclusions relatives à la nature des solutions de matières colorantes substantives.	48
DEUXIÈME PARTIE.	51
I. — Modifications subies par la fibre de coton pendant la teinture.	51
Influence de la température.	51
Influence des électrolytes.	52
Influence des agents mouillants.	56
Nature de la fibre cellulosique gonflée.	58

	Pages
II. — Méthode de dosage des colorants substantifs en solution.	59
Méthode directe.	61
Méthode indirecte.	63
III. — Action des électrolytes sur les solutions de colorants substantifs à froid et à l'ébullition.	63
Action de précipitation comparée à la température ordinaire de chlorure, acétate et sulfate de sodium.	66
Action précipitante à température ordinaire du carbonate de soude seul ou avec d'autres électrolytes.	70
Influence de l'addition de soude caustique aux électrolytes précipitant.	72
Action des électrolytes à froid et à chaud sur des matières colorantes substantives à vitesses de diffusion variables.	73
IV. — Influence de l'addition progressive des électrolytes au cours de la teinture du coton. Influence de la nature de l'eau de rinçage.	87
Influence de la concentration dans le cas du chlorure de sodium. Influence de la nature de l'eau de rinçage.	87
Répartition du colorant non fixé dans la teinture du coton.	93
Actions comparatives du chlorure, sulfate et acétate de soude.	95
Comparaison entre l'action du carbonate et du chlorure de sodium.	104
Influence de l'anion du sel ajouté au cours de la teinture.	108
V. — Influence des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé.	111
Gonflement dans l'eau du coton mercerisé par la soude à différentes concentrations.	111
Influence des électrolytes dans la teinture du coton mercerisé par la soude à différentes concentrations.	114

	Pages
VI. — Influence des électrolytes sur la teinture comparative du coton débouilli, du coton immunisé et du coton sthénosé.	125
Préparation du coton immunisé et du coton sthénosé. Influence de ces préparations sur le gonflement.	125
Teintures comparatives en présence d'électrolytes.	127
VII. — Teinture à froid par les colorants substantifs,...	135
VIII. — L'irréversibilité de la fixation des colorants substantifs par le coton. Théorie de la teinture dans ce cas particulier.	137
Irréversibilité.	137
Théorie de la teinture du coton.	139
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.	145

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LES MATIÈRES COLORANTES POUR CUVES

Lu et accepté :

Les membres du Jury :

L. MEUNIER,
M. LEMARCHANDS,
F. COUTURIER.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la faculté
des Sciences de Lyon :*

L'assesseur,
KOEHLER.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 3 Mai 1929.

*Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :*

J. GHEUSI.

IMPRIMERIES RÉUNIES

33-35, RUE RACHAIS, LYON
